

**Dehydrierende Cyclisierungsreaktionen
zur Darstellung eines Picotubes**

**Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig**

**zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften**

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von

Markus Deichmann

aus Kassel

1. Referent: Prof. Dr. Rainer Herges

2. Referent: Prof. Dr. Henning Hopf

eingereicht am: 07. Mai 2003

mündliche Prüfung (Disputation) am: 28. Mai 2003

Vorveröffentlichungen der Disseration

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

R. Herges, M. Deichmann, J. Grunenberg, G. Bucher, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 149-152.

R. Herges, M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1202-1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 1170-1172.

N. Treitel, M. Deichmann, T. Sternfeld, T. Sheradsky, R. Herges, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1204-1208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 1172-1176.

M. Deichmann, C. Näther, R. Herges, *Org. Lett.* **2003**, 5, 1269-1271.

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Rainer Herges in der Zeit von Oktober 1997 bis Oktober 2002 am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhemina zu Braunschweig sowie am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Mein besonderer Dank für das immer sehr angenehme und konstruktive Arbeitsklima gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges. Seine Ideen und Anregungen sowie die gewährten Freiräume haben diese Arbeit entscheidend geprägt.

Meinen Arbeitskollegen Dr. Torsten Winkler, Felix Köhler, Dr. Anton Dikmans, Dr. Matthias Gay, Dr. Felix Starck, Dr. Stefan Kammermeier, Dariush Ajami, Jutta Bögemann, Regina Meinlschmidt, Britta Harbaum, Dietmund Raschczok, Jens Walter, Stefan Reichert, Katrin Schulze, Monika Bayrhuber, Kirsten Hess und Dr. Anke Krüger möchte ich für das stets angenehme, humorvolle und konstruktive Umfeld danken.

Über die Arbeitsgruppengrenzen hinaus muss ich vor allem Dr. Matthias Wobst, Dr. Dagmar Klein, Dr. Oliver Klein, Maja Sostmann, Dr. Stefan Sostmann, Dr. Ina Dix, Gernot Gräff, Ulrike Matucha sowie Stefanie Kierse, Heike Busse, Arne Stademann, Tim Dreessen, Katrin Wagener, Ronny Becker und Christoph Heidecke nennen. Es erscheint an diesem Punkt fast unmöglich, all die anderen Freunde, Mitarbeiter und unzähligen Praktikanten namentlich zu erwähnen, die diese Arbeit unterstützt und beeinflusst haben. Vor allem die freundliche Aufnahme an der Universität Kiel kann in diesem Zusammenhang als ein Beispiel für solche "Kleinigkeiten" dienen.

Zuletzt danke ich allen Institutsangehörigen in Braunschweig und Kiel für die Unterstützung, Bereitstellung von Chemikalien und Glasgeräten und der Messung unzähliger Spektren und Spezialmessungen, ohne die diese Arbeit mit Sicherheit nicht erstellt hätte werden können.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Nanotubes - Das Material der Zukunft?	1
1.2 Charakterisierung, Strukturen und Eigenschaften von Nanotubes	2
1.3 Synthese und Trennung von Kohlenstoff-Nanotubes	5
1.4 Aufgabenstellung	9
2. Synthese der Ausgangsverbindungen	11
2.1 Synthese und Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen	11
2.2 Synthese von CARPINO's Reagenz	14
2.3 Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen	18
2.4 Ausgewählte Reaktionen mit Tetradehydrodianthracen	22
2.5 Synthese des Tetramers	24
3. Eigenschaften und Reaktionen des Tetramers	31
3.1 Struktur und Symmetrie des Tetramers	31
3.2 Elektronische Eigenschaften des Tetramers	35
3.3 Löslichkeitsverhalten und Analytik des Tetramers	42
3.4 Syntheserversuche zur Darstellung des Tetraanthryls	47
3.5 Additionsreaktionen an die Doppelbindungen des Tetramers	52
3.6 Bromierung Tetramer	54
3.7 FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung des Tetramers	56
3.8 Weitere Reaktionen des Tetramers	61

4. Dehydrocyclisierungsreaktionen	65
4.1 Berechnungen zur Darstellung des Picotube	65
4.2 Photochemische Dehydrocyclisierungen	69
4.3 Dehydrocyclisierungen unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen	70
4.4 Dehydrocyclisierungen durch Flash-Vakuum-Pyrolysen	73
4.5 PSCHORR-Reaktion	78
4.6 Berechnungen zu größeren Ringsysteme	79
5. Pyrolysen	81
5.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung	81
5.2 Pyrolysenbedingungen Tetramer	83
5.3 Ergebnisse Pyrolyse Tetramer	87
5.4 Pyrolysen Octa- <i>tert</i> -butyltetramer	94
5.5 Pyrolysen Kammerphan	96
7. Experimenteller Teil	105
7.1 Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden	105
7.2 Synthesen der Ausgangsverbindungen	108
7.2.1 Synthese von Bromanthracen	108
7.2.2 Synthese von 9,10'-Dibromdianthracen	109
7.2.3 Synthese von Bistriazolindianthracen	110
7.2.4 Synthese von <i>N</i> -Aminobistriazolindianthracen	110
7.2.5 Synthese von Tetradehydrodianthracen	111
7.2.6 Synthese von CARPINO's Reagenz	112
7.2.7 Synthese von (CH) ₄ -Addukt	121
7.2.8 Metatheseversuche des (CH) ₄ -Addukt	122
7.2.9 Synthese von Kammerphan	123
7.2.10 Synthese von Tetramer	124

7.3 Eigenschaften und Reaktionen des Tetramers	125
7.3.1 Löslichkeitsverhalten Tetramer und Tetradehydrodianthracen ..	125
7.3.2 Syntheseversuche zur Darstellung des Tetraanthryls	126
7.3.3 Reaktionen an Doppelbindungen des Tetramers	132
7.3.4 Reaktionen am aromatischen Teil des Tetramers	135
7.4 Dehydrocyclisierungen	143
7.4.1 Photochemische Dehydrocyclisierung von Tetramer	143
7.4.2 Dehydrocyclisierung unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen	143
7.4.3 Pyrolyseversuche: Allgemeine Arbeitsvorschrift	144
7.4.4 Pyrolyse Tetramer	145
7.4.5 Pyrolyse Octa- <i>tert</i> -butyltetramer	148
7.4.6 Pyrolyse Kammerphan	148
8. Anhang	149
8.1 Semiempirische Berechnungen der Dehydrocyclisierungen	149
8.1.1 Relative Enthalpien einzelner Dehydrocyclisierungsschritte	150
8.1.2 Elektrocyclische Ringschlüsse mit 1,3-sigmatroper Umlagerung ..	151
8.2 Berechnete und experimentelle IR-Spektren des Tetramers	152
8.3 Kristallstrukturanalytische Daten des Pyrolyseproduktes	154
Literatur	163

1. Einleitung

1.1 Nanotubes - Das Material der Zukunft?

Kohlenstoff kommt in der Natur in verschiedenen Modifikationen mit teilweise sehr unterschiedlichen Eigenschaften vor. Graphit und Diamant, lange Zeit als die einzigen natürlichen Festphasen-Modifikationen bekannt, unterscheiden sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften extrem. Grund dafür sind die unterschiedlichen Hybridisierungsformen, in der Kohlenstoff vorliegt. Mit der Entdeckung der Fullerene 1985 durch KROTO und SMALLEY wurden dann eine Vielzahl unterschiedlicher neuer Modifikationen entdeckt^[1]. Durch Verdampfung von Graphit im elektrischen Lichtbogen nach HUFFMAN und KRÄTSCHMER wurde es ab 1990 möglich^[2], Fullerene in größeren Mengen zu produzieren und somit auch chemisch und physikalisch zu untersuchen. Unter ähnlichen Bedingungen wurde erstmals 1991 durch IIJAMA festgestellt^[3], dass sich nicht nur kugelförmige Nanopartikel und Fullerene, sondern auch längere Kohlenstoffröhren ausbilden, die aus mehreren zusammengerollten Graphitschichten bestehen, die später als multi-walled carbon nanotubes (MWNT's) bezeichnet wurden. Schon kurz nach dieser Entdeckung wurden erste größere Synthesen von EBBESEN und AJAYAN veröffentlicht^[4]. Seitdem wurden einige tausend Artikel zu Theorie, Synthese, Charakterisierung, Eigenschaften und Anwendungen von Nanotubes^[5] veröffentlicht, nicht nur basierend auf Kohlenstoff, sondern auch in Form von Bornitriden oder einer Mischung aus beiden^[6].

1.2 Charakterisierung, Strukturen und Eigenschaften von Nanotubes

Herkömmliche Analysemethoden liefern meist nicht genügend Informationen, um Nanotubes genau zu charakterisieren. Zwar liefert die Raman-Spektroskopie einige Informationen über Struktur, Durchmesser und Leitfähigkeit^[7], die aber für eine vollständige Charakterisierung nicht ausreichend sind. Deshalb muss auf hochaufgelöste Rasterelektronen- (SEM), Transmissionselektronen- (TEM), Rasterkraft- (SFM) und Rastertunnelmikroskopie (STM) zurückgegriffen werden, um die Strukturen von Nanotubes beobachten zu können. Durch entsprechende Methoden ist es inzwischen sogar möglich, in den atomaren Bereich vorzudringen und eine Auflösung zu erreichen, die vor einigen Jahren noch nicht denkbar war^[8].

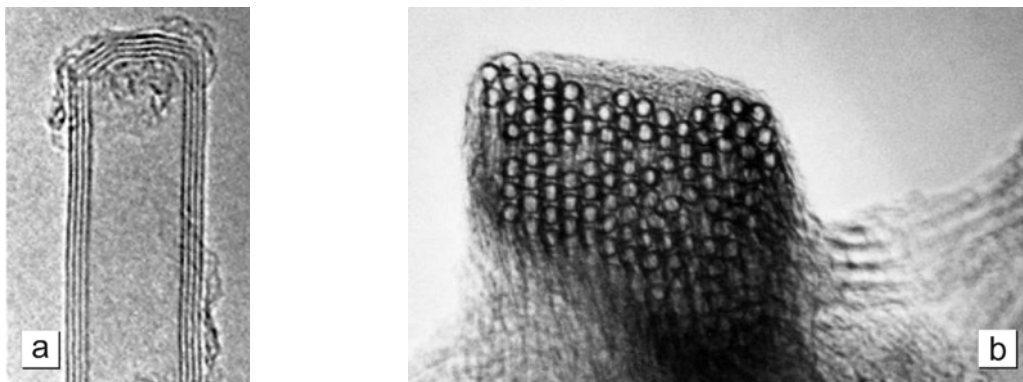


Abbildung 1. Verschiedene Typen von Nanotubes (TEM-Aufnahmen) [5]. **(a)** multi-walled nanotube (MWNT); **(b)** Bündel aus mehreren einzelnen single-walled nanotubes (SWNT's).

Durch diese Aufnahmen können eine Vielzahl verschiedener Strukturmerkmale beobachtet werden, nach denen man die Nanotubes in verschiedene Gruppen einteilt. Die ersten entdeckten Nanotubes waren aus mehreren einzelnen ineinander verschachtelten Röhren aufgebaut, den schon genannten multi-walled nanotubes (MWNT)^[9]. Diese Röhren sind vergleichbar mit Kohlefasern, allerdings haben MWNT eine wesentlich höheren Grad an struktureller Perfektion. Die Abstände in MWNT zwischen den einzelnen Schichten (3.4 \AA) sind dabei nur gering größer als bei Graphit

(3.35 Å). Eine zweite Gruppe kommt den idealen Fulleren-Röhren schon wesentlich näher: die single-walled nanotubes (SWNT). Diese bestehen nur noch aus einer Schicht in meist gleichmäßigen Durchmessern (1-2 nm). Je nach Synthesemethode (*Kapitel 1.3*) treten diese Röhren entweder einzeln oder in Bündeln aus mehreren SWNT's auf.

Nanotubes unterscheiden sich nicht nur im Durchmesser, Länge und Zahl der ineinander verschachtelten Röhren, sondern auch in der Helicität. Letzteres ist für die Leitfähigkeit von Nanotubes entscheidend. Sowohl frühe theoretische Studien^[10] als auch spätere Experimente^[11] haben bestätigt, dass Nanotubes sowohl metallisch leitend als auch halbleitend sein können. Nanotubes können als Einzelschicht eines Graphitgitters betrachtet werden, das in einer definierten Weise zusammengerollt wird (*Abbildung 2*)^[12]. Die dabei entstehende Helicität kann vollständig mit zwei einfachen Indizes (m,n) beschrieben werden. Die beiden Grenzfälle "zig-zag tubes" ($m = 0$) und "armchair tubes" ($n = m$) sind dabei achiral, alle anderen Typen hingegen chiral. Anhand dieser Indizes kann auch die Leitfähigkeit bestimmt werden: Nanotubes mit $m - n = 3i$, wobei i eine ganze Zahl ist, sind metallisch leitend; alle anderen sind Halbleiter^[13]. Diese Eigenschaft wurde auch schon in verschiedenen Halbleiterschaltungen ausgenutzt und bietet ein weites Feld für mögliche Anwendungen^[14].

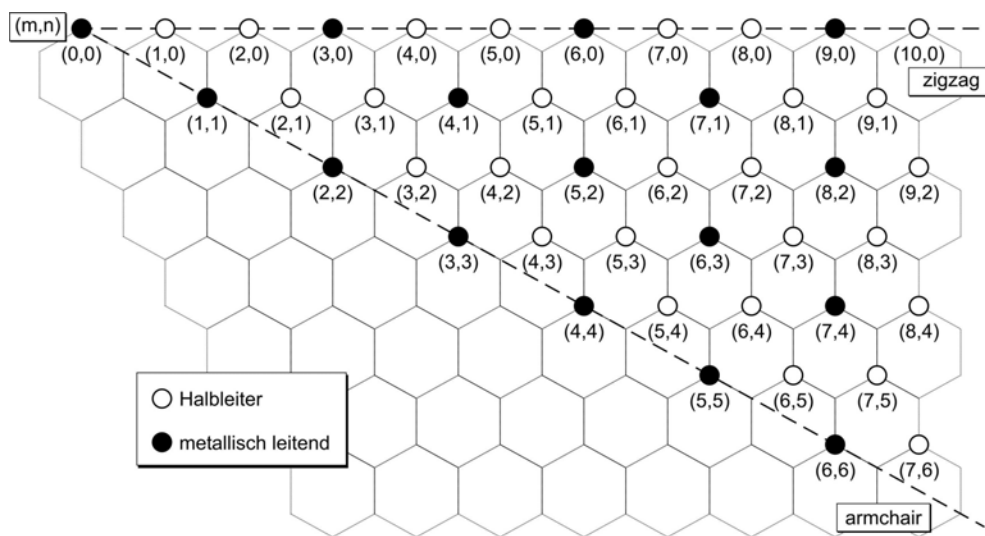


Abbildung 2. Vektor-Nomenklatur für Kohlenstoff-Nanotubes. Durch Zusammenrollen des Graphitgitters von Punkt (0,0) auf Punkt (m,n) wird formal ein (m,n)-Nanotube erhalten.



(10,0)-Nanotube: zig-zag

(5,5)-Nanotube: armchair

(9,2)-Nanotube

Abbildung 3. Modelle von Nanotubes mit unterschiedlicher Helicität.

Es gibt neben den bisher genannten noch viele weitere zu beobachtende Strukturmerkmale^[15]. Dazu gehört neben Defekten oder geladenen Ringen auch die Art der Endgruppen: Die Röhren treten entweder offen oder geschlossen auf, wobei es sich bei den Endgruppen meist um Fragmente von Fullerenen handelt^[16]. Die offenen Nanotubes können mit Metallen gefüllt auftreten^[17]. Eine daraus resultierende interessante Anwendung ist der Einsatz bei der Energieerzeugung und Energiespeicherung in Brennstoffzellen. Kohlefasern wurden in der Vergangenheit schon in Brennstoffzellen, Batterien und anderen elektrochemischen Anwendungen eingesetzt. Im Bereich von Reaktionsrate und Reversibilität zeigen MWNT's und mit Metallen (Pd, Pt, Ag) gefüllte MWNT's interessante Eigenschaften, die einen Einsatz als Katalysatoren bei Brennstoffzellen nahelegen. Bei der Speicherung von Wasserstoff zeigen SWNT's oder mit Alkalimetallen (Li, Na) gefüllte SWNT's eine den Metallhydriden vergleichbare, wenn nicht sogar höhere Effektivität^[18]. Allerdings gibt es auch Untersuchungen, die von einer wesentlich geringeren bis gar keiner Absorption von Wasserstoff berichten^[19]. Ein mögliches Problem liegt dabei wahrscheinlich in den unterschiedlichen Synthesemethoden bzw. der Reproduzierbarkeit der Synthesen.

1.3 Synthese und Trennung von Kohlenstoff-Nanotubes

Um definierte physikalische Eigenschaften zu erhalten, werden Synthesen benötigt, Nanotubes gezielt in einheitlicher Struktur herzustellen. Die ersten Synthesen beruhten auf einer Modifikation der schon von den Fullerenen bekannten elektrischen Lichtbogenverdampfung von Graphit, bei der zwischen zwei Graphitelektroden (6-8 mm Durchmesser) in einer Helium- oder Argonatmosphäre (500 Torr) ein Gleichstrom von 100 A fließt (electric arc discharge)^[20]. Hierbei werden neben verschiedenen polyhedralen Nanopartikeln vor allem MWNT's erzeugt. Der innere Tube variiert dabei im Durchmesser zwischen 1 nm bis 3 nm, während der äußere Durchmesser zwischen 2 nm bis zu 25 nm betragen kann. Die Länge der MWNT's ist meist unter 1 μm , wobei die Nanotubes am Ende geschlossen sind. Wird bei dieser Methode als Anode eine Mischung aus Metall (meist Co und Ni) und Graphit verwendet, kann durch entsprechende Bedingungen eine hohe Konzentration von SWNT's erzeugt werden. Die Mehrzahl der SWNT's hat einen Durchmesser von 1.2 nm bis 1.4 nm bei einer Länge von einigen μm . Die SWNT's ordnen sich in Bündeln aus mehreren einzelnen Nanotubes an, sind wie die MWNT's geschlossen und haben keine Einlagerungen von Metallpartikeln. Allerdings hängt die Qualität sowie die Quantität der Methode sehr stark von den Bedingungen (Druck, Metallgemisch, Geometrie der Anlage, Stromstärke, Inertgasatmosphäre) ab.

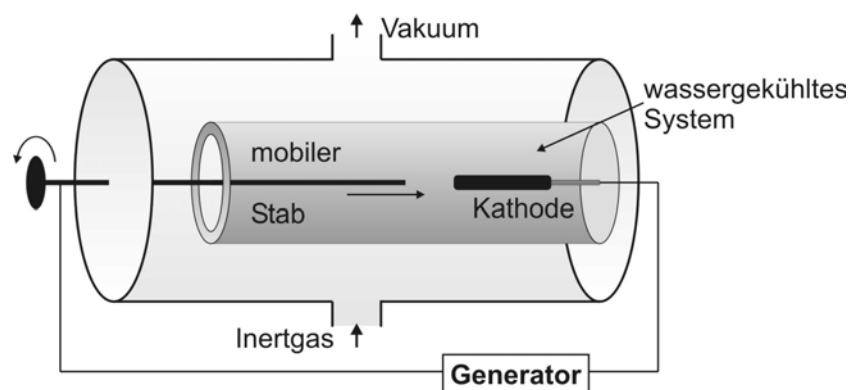


Abbildung 4. Synthesemethode für Nanotubes I: Elektrische Lichtbogenverdampfung (electric arc discharge - Modell der Universität Montpellier).

Eine weitere wichtige Methode ist die Laser-Verdampfung (laser ablation)^[20]. Dort verdampft ein Laser Graphit in einem Ofen mit Inertgasatmosphäre und am Ende der Apparatur scheiden sich Nanotubes an einem Kühlfinger ab. Auch hier ist die Art von Nanotubes abhängig von den Bedingungen: Unter Verwendung von reinem Graphit entstehen hauptsächlich MWNT's mit 4 bis 24 Graphitschichten und einer Länge von bis zu 300 nm, wobei man bei Temperaturen unter 900 °C Fehlorderungen beobachtet. Werden hingegen Metalle bzw. Metallgemische zugesetzt, erhält man ausschließlich SWNT's. Dabei zeigte sich, dass Metallgemische (meist Ni/Co) wesentlich effektiver (Faktor 10 - 100) sind als die einzelnen Metalle selber. Die so erhaltenen SWNT's sind geschlossen und ordnen sich in Bündeln an, die 5-20 nm breit sind und eine Länge von bis zu einigen hundert µm haben. Der Vorteil der Methode liegt darin, dass die so produzierten Nanotubes sehr rein und ohne amorphe Kohlenstoffpartikel sind.

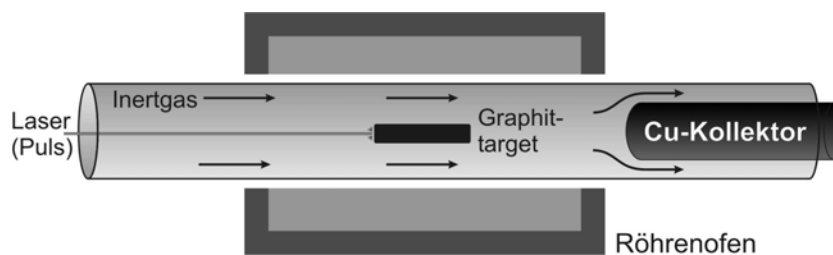


Abbildung 5. Synthesemethode für Nanotubes II: Laser-Verdampfung (laser ablation - Modell der Rice Universität Houston).

Neben einer Vielzahl weiterer spezieller Methoden^[20] gehört die katalytische Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen zu den interessantesten Methoden, da hier bei relativ geringen Kosten eine hohe Ausbeute an Nanotubes erzielt werden kann^[21]. Durch Variation von Katalysator, Trägergas, Temperatur und Ausgangsmaterial kann eine Vielzahl verschiedener Nanotubes erhalten werden. Der generelle Aufbau der Anlage besteht aus zwei Röhrenöfen: In dem ersten wird das Ausgangsmaterial verdampft und dann mit Hilfe eines Trägerstroms in den zweiten Ofen geleitet, wo sich dann die Nanotubes bilden. Der Katalysator befindet sich dabei entweder auf porösen Trägermaterialien im zweiten Ofen oder wird im ersten Ofen zusammen mit der

Kohlenstoffquelle sublimiert. Ferrocen oder Eisenpentacarbonyl haben sich dabei als interessante Katalysatoren erwiesen, da diese zunächst sublimieren, mit in den zweiten Ofen transportiert, dort durch die höheren Temperaturen zersetzt werden und somit eine hohe reaktive Metalloberfläche (Cluster) bilden. Als Ausgangsmaterialien können neben $\text{CO}^{[22]}$ eine Vielzahl verschiedener Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden: Benzol^[23], Methan, Acetylen, Hexan^[24] und auch Methanol bzw. Ethanol^[25]. Die Alkohole sollen den Vorteil besitzen, dass sich weniger amorpher Kohlenstoff ausbildet und sich die Nanotubes in hoher Reinheit bei wesentlich niedrigeren Ofentemperaturen bilden.

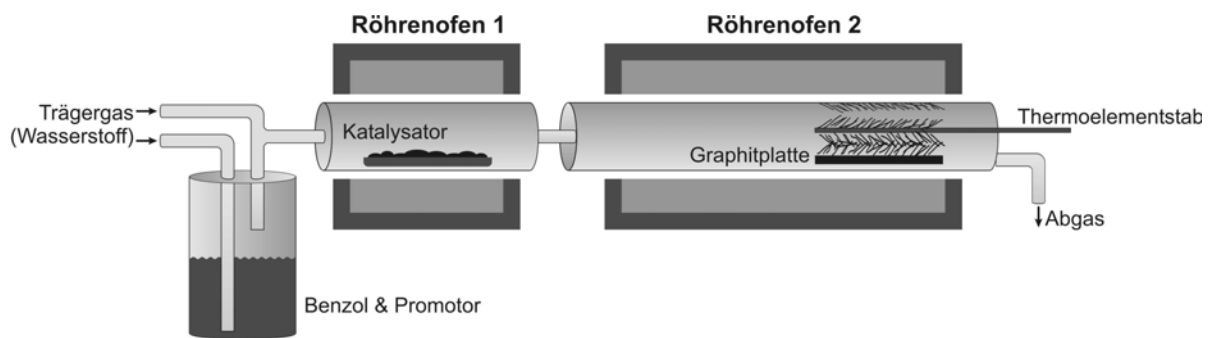


Abbildung 6. Synthese von Nanotubes III: Katalytische Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen (catalytic pyrolysis of hydrocarbons - Modell des Massachusetts Institute of Technology Cambridge).

Neuere Verfahren nutzen Zeolithe oder Aluminiumoxide als Template, die einen definierten Hohlraum besitzen. Mit dieser Variation gelang der Gruppe von WANG und TANG der Hong Kong University SWNT's mit einem Durchmesser von nur 4 Å herzustellen, die einem (3,3)-armchair-Nanotube entsprechen^[26]. Die Gruppe nutzte die katalytische Pyrolyse von Tripropylamin und setzte einen mikroporösen Zeolithen des Typs AFI ($\text{AlPO}_4\text{-5}$) ein, der lineare Hohlräume mit einem Durchmesser von 7.3 Å besitzt. Der Zeolith wurde nach der Synthese in 30 %iger Salzsäure aufgelöst, um die SWNT's freizusetzen. Damit ist wahrscheinlich ein Limit erreicht; Berechnungen zufolge sind Nanotubes mit einem kleineren Durchmesser extrem instabil. Gleichzeitig gelang es der Gruppe um IJIMA der NEC Corporation in Japan, durch Variation der

Lichtbogenverdampfung MWNT's darzustellen, die ebenfalls den (3,3)-armchair-Nanotube enthalten^[27].

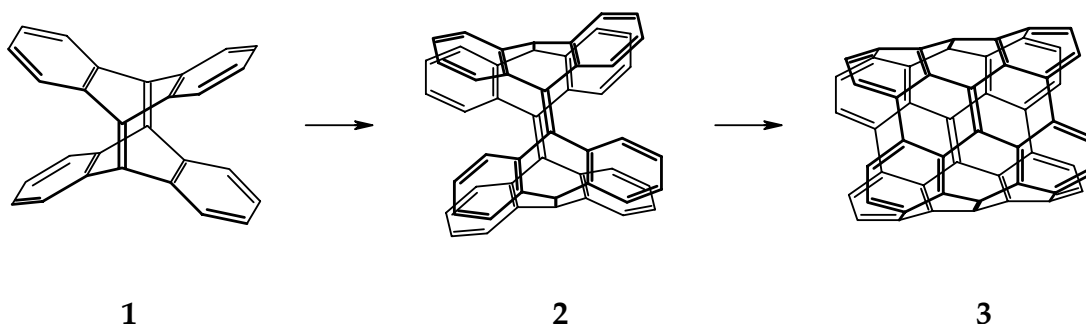
Ein großes Problem bei all den vorgestellten Synthesen ist die Reinigung der Proben. Anfangs konnten die amorphen Kohlenstoffpartikel und Fullerene nur durch oxidative Methoden entfernt werden. Da Nanotubes im Vergleich zu Fullerenen thermisch stabiler sind, kann die Probe bei Temperaturen von ca. 700 °C aufgereinigt werden; bei diesen Temperaturen werden Nanopartikel zu CO₂ und CO oxidiert. Auch Methoden in Lösung mit Salpetersäure als Oxidationsmittel sind bekannt. Beide Methoden haben aber den Nachteil, dass teilweise bis zu 95 % des Ausgangsmaterials vernichtet wird und gleichzeitig die Nanotubes ihre Endkappen verlieren^[28].

Neuere Versuche nutzen die Ausschlusschromatographie (size exclusion chromatography - SEC)^[29]. Kleinere Partikel können in die Poren des Säulenmaterials eindringen, während die Nanotubes ohne Wechselwirkung durch die Phase laufen. Das Problem dabei ist die weitgehende Unlöslichkeit der Nanotubes in allen Lösungsmitteln^[30]. Deshalb wird eine Suspension mit Hilfe eines Ultraschallfingers und Detergentien erzeugt, um die Partikel für die Chromatographie vorzubereiten^[31]. HIRSCH et al. benutzt dabei eine Kombination aus Säulenchromatographie und Vakuumfiltration mit Wasser als Laufmittel und ein Kaliumpolyacrylat als Säulenmaterial^[32]. Es gibt auch Versuche, die Nanotubes zu funktionalisieren, um damit eine entsprechende Löslichkeit zu erreichen und dann eine Trennung mit Hilfe der SEC zu erreichen^[33]. Auch sind Komplexierungen mit Dendrimeren^[34] oder Stärke^[35] bekannt.

1.4 Aufgabenstellung

Das größte Problem bei der Synthese von Nanotubes ist die Reproduzierbarkeit und die gezielte Darstellung einzelner Nanotubes mit einheitlicher Geometrie und damit wohldefinierter physikalischer Eigenschaften für die zahlreichen Anwendungen in der Nanotechnologie. Bisher gibt es keine Synthesen von Nanotubes auf herkömmlichem nasschemischem Weg. Während die Synthese von Fulleren-Fragmenten schon weiter vorangeschritten und vor kurzem die erste Totalsynthese von C_{60} gelungen ist^[36], ist die Entwicklung im Bereich von röhrenförmigen Molekülen noch nicht sehr weit fortgeschritten.

Ein Molekül aber, das schon von NEUMANN^[37] bzw. KAMMERMEIER^[38] synthetisiert wurde, bietet eine gute Ausgangsbasis für die definierte Synthese eines röhrenförmigen Moleküls. Ausgehend von 5,12:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[*a,e*]cycloocten (Tetra-dehydrodianthracen) **1** kann durch eine Metathesereaktion 5,24:6,11:12,17:18,23-Tetra[1,2]benzenotetrabenzo[*a,e,i,m*]cyclohexadecen (Tetramer) **2** synthetisiert werden. Ziel dieser Arbeit soll sein, dieses Molekül durch eine dehydrierende Cyclisierung in den Picotube **3** zu überführen (*Schema 1*). Damit würde ein Fragment eines (4,4)-armchair-Nanotubes entstehen, das für physikalische Untersuchungen oder als Kristallisationskeim bei den erwähnten Hochtemperaturmethoden dienen könnte.

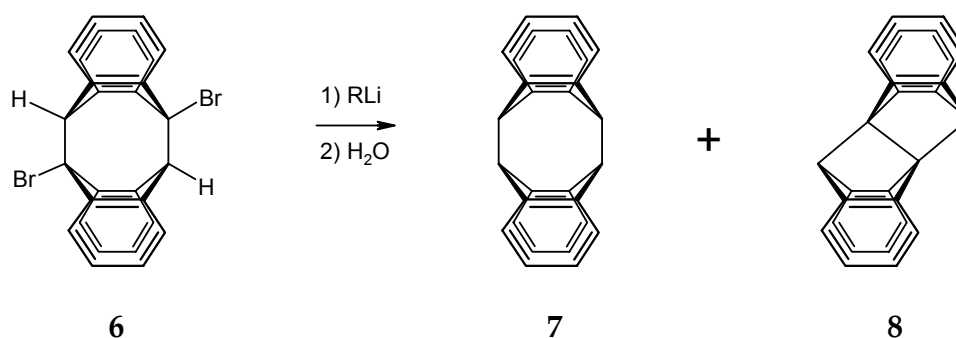


Schema 1. Metathetische Dimerisierung und dehydrierende Cyclisierung zum Picotube **3**.

2. Synthese der Ausgangsverbindungen

2.1 Synthese und Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen 1

Die Schwierigkeiten bei der Synthese von Tetradehydrodianthracen **1** resultieren aus der hohen Reaktivität der beiden chinoiden Doppelbindungen. Die Synthese scheint auf den ersten Blick sehr einfach: Ausgehend von Anthracen **4** wird über 9-Bromanthracen **5** und anschließende [4+4]-Cyclisierung 9,10'-Dibromdianthracen **6** dargestellt. Durch doppelte Eliminierung von Bromwasserstoff aus 9,10'-Dibromdianthracen **6** erhält man allerdings kein Tetradehydrodianthracen **1**. APPLEQUIST et al. erhielt mit lithiumorganischen Reagenzien lediglich 9,10'-Dehydrodianthracen **7** und ein transannulares Produkt **8** (Schema 2)^[39], Versuche mit Natriumhydrid im Ultraschallbad oder Pyrolyseversuche mit Kaliumcarbonat^[37] führten ebensowenig zum Erfolg wie der Einsatz von nicht nukleophilen, sterisch gehinderten Basen als Eliminierungsreagenz^[40]. Der Grund, warum keine Eliminierung beobachtet wird, liegt dabei nicht nur im Aufbau der hohen Spannungsenergie: Durch entsprechend starke Basen wird vermutlich intermediär tatsächlich Tetradehydrodianthracen **1** gebildet, allerdings treten sofort Folgereaktionen mit dem entsprechenden Eliminierungsreagenz ein.

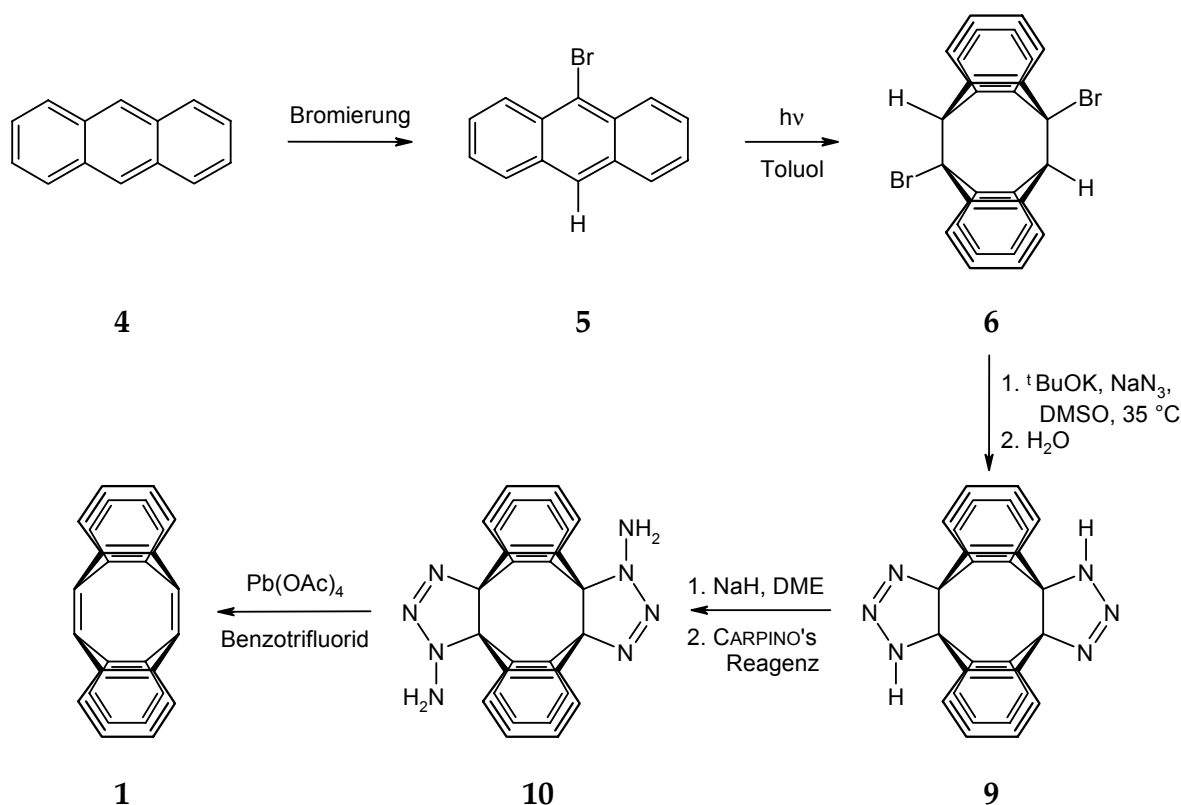


Schema 2. Versuch zur Eliminierung von Bromwasserstoff aus Dibromdianthracen **6** (APPLEQUIST et al.).

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wurde erstmals von GREENE et al. 1974 ein Syntheseweg entwickelt, der die chinoiden Doppelbindungen des intermediär gebildeten Tetradehydrodianthracen vor einer Weiterreaktion mit Base schützt^[41]. Dazu wird in dem Eliminierungsschritt Natriumazid zugesetzt, das in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit der gebildeten Doppelbindung reagiert und nach anschließender wässriger Aufarbeitung Bistriazolin **9** ergibt. Das so erhaltene "geschützte Tetradehydrodianthracen" kann analog einer bekannten milden 1,2-Dehydrobenzolsynthese nach CAMPBELL regeneriert werden^[42]: Dazu wird zunächst das Bistriazolin mit der Methode von CARPINO zu dem Bis-*N*-aminobistriazolin **10** umgesetzt^[43]; aus diesem kann dann durch Oxidation mit Bleitetraacetat Tetradehydrodianthracen **1** erhalten werden.

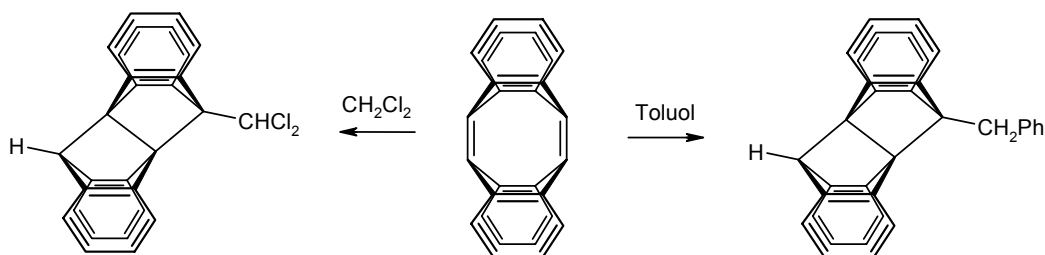
Wegen der geringen Ausbeute und der schwierigen Reproduzierbarkeit blieb dieser Syntheseweg lange Zeit ungenutzt. Erst 1993 gelang es NEUMANN, die Synthese soweit zu optimieren, dass Tetradehydrodianthracen im Grammmaßstab erhalten werden konnte^[37]. Vor allem die Reaktionszeiten und die Lösungsmittel wurden gegenüber der Originalsynthese variiert. Die verbesserte Synthese ist im *Schema 3* dargestellt.

Anthracen **4** wird entweder durch direkte Bromierung oder mit NBS in 9-Bromanthracen **5** überführt^[44]. Die literaturbekannte Bromierung mit NBS hat gegenüber der bisher verwendeten Bromierung mit Brom den Vorteil, dass die Reaktionszeiten wesentlich kürzer und die Aufarbeitung einfacher verläuft. Bei beiden Reaktionen ist meist noch in geringen Mengen Anthracen vorhanden, das aber für den weiteren Syntheseweg nicht stört. Die anschließende [4+4]-Cycloaddition erfolgt photochemisch, entweder durch Sonnenlicht, mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe oder wie in dieser Arbeit erstmals verwendet mit einer handelsüblichen Pflanzenlichtlampe. Dabei wird Bromanthracen in Toluol in einem geschlossenen Gefäß von oben mit der Pflanzenlichtlampe belichtet, wobei sich 9,10'-Dibromdianthracen **6** bildet, die ausfallenden Kristalle auf dem Boden sinken und so die weitere Belichtung nicht behindern; dadurch kann eine wesentlich bessere Ausbeute erhalten werden. Die anschließende



Schema 3. Verbesserte Synthese von Tetradehydrodianthracen **1**.

Eliminierung/Cycloaddition mit Kalium-*tert*-butylat und Natriumazid in DMSO sowie die Aminierung mit Natriumhydrid und *O*-Mesitylsulfonylhydroxylamin (CARPINO's Reagenz) **11** erfolgt analog der schon durch NEUMANN beschriebenen Weise. Auf die Darstellung von CARPINO's Reagenz wird in *Kapitel 2.2* näher eingegangen. Bei dem letzten Schritt, der Oxidation mit Bleitetraacetat, wird anstelle von Toluol Benzotrifluorid eingesetzt. Diese Stufe war schon bei Verbesserung der GREENE'schen Synthese ein Schlüsselschritt. Das in der Originalvorschrift eingesetzte Lösungsmittel Dichlormethan addiert sich bei der Reaktion radikalisch transannular an das Tetradehydrodianthracen. Durch Wechsel des Lösungsmittels zu Toluol kann die Ausbeute deutlich gesteigert werden, allerdings ist die Synthese immer noch schwierig zu reproduzieren. Auch hier kann eine radikalische transannulare Addition stattfinden, wenn sich ein Benzylradikal aus Toluol ausbildet (*Schema 4*). Ein Lösungsmittel, das keine Radikale ausbilden kann, ist Benzotrifluorid. Es besitzt vergleichbare Lösungseigenschaften wie Dichlormethan^[45] und kann in vielen Reaktionen als Alternative zu Dichlormethan

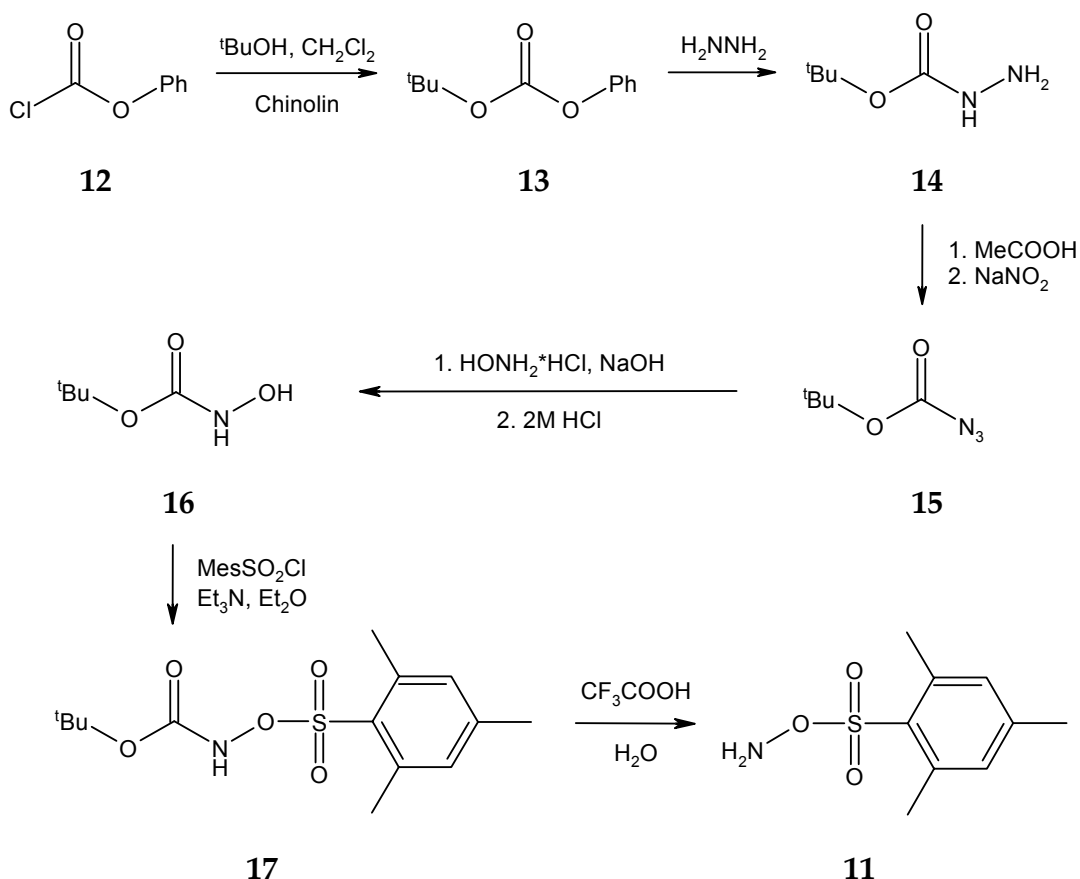


Schema 4. Nebenreaktionen bei der Synthese und Kristallisation von Tetradehydroadanthracen **1**.

eingesetzt werden^[46]. Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Wahl von Benzotrifluorid als Lösungsmittel bei der Kristallisation kann eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit bei gleicher Ausbeute erreicht werden.

2.2 Synthese von CARPINO's Reagenz **11**

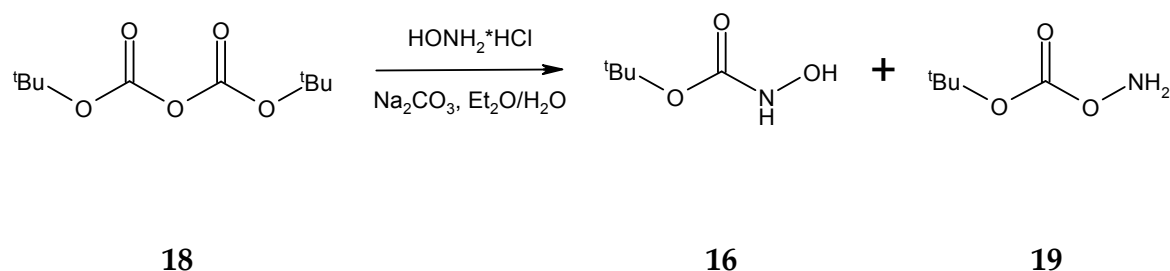
Ein wichtiges Reagenz in dem obigen Syntheseweg ist das *O*-Mesitylensulfonylhydroxylamin (CARPINO's Reagenz) **11**. Die bisher durchgeführte Synthese nach CARPINO ist relativ lang und zeitaufwendig; das über mehrere Stufen synthetisierte *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbamat **16** wird mit Mesitylensulfonylchlorid zu *tert*-Butyl-*N*-mesitylensulfonyloxycarbamat **17** umgesetzt, das durch Trifluoressigsäure zum Carpino's Reagenz **11** entschützt werden kann (Schema 5)^[43]. Für eine Verbesserung der Synthese wurden drei alternative Reaktionswege untersucht. Dabei muss auch darauf geachtet werden, dass möglichst die letzte Vorstufe gut lagerfähig ist, weil kristallines CARPINO's Reagenz explosiv ist und deshalb immer frisch hergestellt werden sollte^[47].



Schema 5. Bisherige Darstellung von CARPINO's Reagenz **11** über das Carbamat **16** nach CARPINO.

Der erste Weg versucht, das *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbamat **16** auf direkten Wege nach HAGA et al. zu synthetisieren^[48]. Mehrere Literaturstellen berichteten, dass durch Umsetzung von Pyrokohlensäure-*tert*-butylester **18** mit Hydroxylaminhydrochlorid unter basischen Bedingungen das Carbamat entsteht^[49]. Versuche mit geringen Ansatzgrößen (0.1 mol) konnten reproduziert werden^[50]; eine Ansatzvergrößerung (1.0 mol), die für den Einsatz in unserer Synthese notwendig ist, scheiterte jedoch. Das Problem bei dieser Reaktion liegt daran, dass sich zwei Produkte bilden: das gewünschte *N*-geschützte Hydroxylamin **16** sowie ein *O*-geschütztes Hydroxylamin **19** (Schema 6).

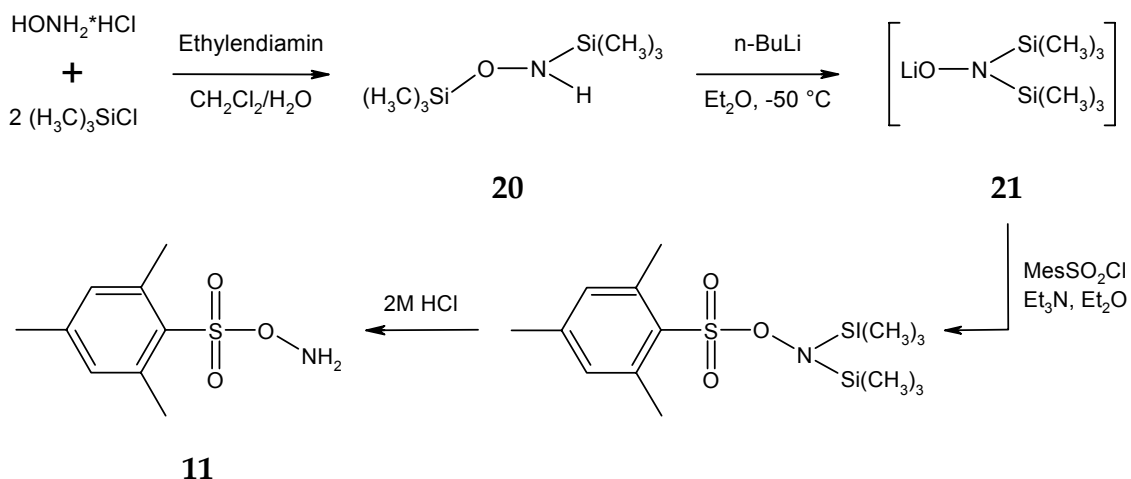
Die Produktverteilung ist dabei vor allem von den basischen Bedingungen abhängig und nicht immer zu reproduzieren. Zwar wird in der Literatur berichtet, dass eine Trennung der beiden durch Extraktion mit Chloroform möglich sei^[51]; dies konnte



Schema 6. Darstellung des Carbamats **16** nach HAGA et al.

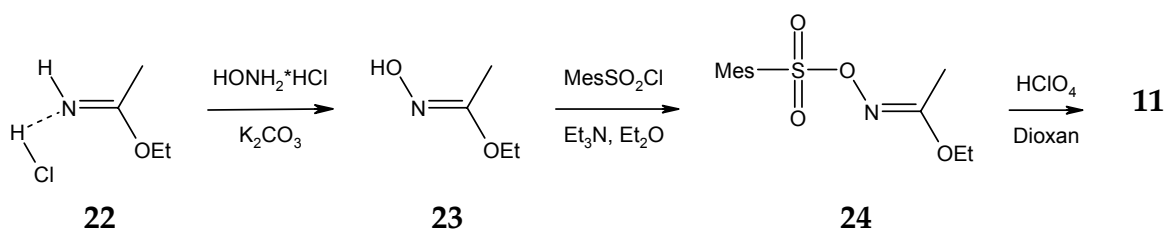
aber nicht bestätigt werden. Da eine Trennung auch nach der Umsetzung mit Mesitylensulfonylchlorid in der nächsten Stufe nicht gelang, wurde dieser Weg verworfen.

Ein weiterer Syntheseweg nach KING und WALTON geht von einem silylgeschützten Hydroxylamin aus^[52]. Dazu wird zunächst Hydroxylaminhydrochlorid unter basischen Bedingungen mit Trimethylsilylchlorid umgesetzt, wobei die Bedingungen nach einer Vorschrift von BOTTARO et al. bessere Ausbeuten an *O,N*-Bistrimethylsilylhydroxylamin **20** lieferten^[53]. Nach Metallierung mit *n*-Butyllithium, die zum Umlagerungsprodukt **21** führt, anschließender Umsetzung mit Mesitylensulfonylchlorid und Entschützung mit Salzsäure konnte kein CARPINO's Reagenz **11** erhalten werden (*Schema 7*). Da alle Zwischenstufen mit den verfügbaren spektroskopischen Mitteln nicht genau charakterisiert werden konnten, kann der mögliche Fehler auch nicht genau eingegrenzt werden. Möglicherweise ist eine der Vorstufen zu stark temperatur- oder hydrolyseempfindlich; dadurch scheidet auch dieser Weg als Alternative aus.



Schema 7. Versuchte Darstellung von CARPINO's Reagenz **11** nach KING und WALTON.

Der erfolgversprechendste Weg ist eine Methode nach ZINNER^[54]. Acetimid säure-ethylester-Hydrochlorid **22**, das aus Acetonitril, Ethanol und Chlorwasserstoff dargestellt werden kann, wird unter basischen Bedingungen mit Hydroxylaminhydrochlorid umgesetzt^[55]. Der entstandene Acethydroxamsäureethylester **23** kann jetzt mit Mesitylsulfonylchlorid umgesetzt werden und es wird Ethyl-O-(mesitylsulfonyl)acetohydroxamat **24** erhalten, das problemlos im Kühlschrank gelagert werden kann^[56]. Die Entschützung zum CARPINO's Reagenz **11** kann dann mit 70 %iger Perchlorsäure in Dioxan durchgeführt werden^[57]. Vorteil dieses Syntheseweges ist, dass fast alle Produkte auch kommerziell erhältlich und alle problemlos lagerfähig sind. Auch sind alle Synthesen in einer Ansatzgröße publiziert, die einen Einsatz für unsere Synthese sinnvoll machen. Deshalb ist dieser Reaktionsweg durchaus eine Alternativroute zu der klassischen Synthese von CARPINO.



Schema 8. Darstellung von CARPINO's Reagenz nach der Methode von ZINNER.

2.3 Eigenschaften von Tetradehydrodianthracen 1

Tetradehydrodianthracen besitzt einige strukturelle Besonderheiten, die auch die chemischen Eigenschaften beeinflussen und das Molekül gerade für die geplanten Anwendungen so interessant machen. Obwohl die Struktur vollständig aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht, ist es nicht vollständig konjugiert; die p-Orbitale in den chinoiden Doppelbindungen und die π -Orbitale in den Benzolringen stehen nahezu orthogonal zueinander. Dieser Umstand hat auch strukturelle Konsequenzen: Die Bindungslängen in den äußeren Benzolringen liegen mit 138 - 140 pm im normalen Bereich, die chinoiden Doppelbindungen sind mit 136 pm etwas kürzer, während die Bindungen zwischen den äußeren Ringen und den Doppelbindungen mit 150 pm eher Einfachbindungscharakter haben^[38].

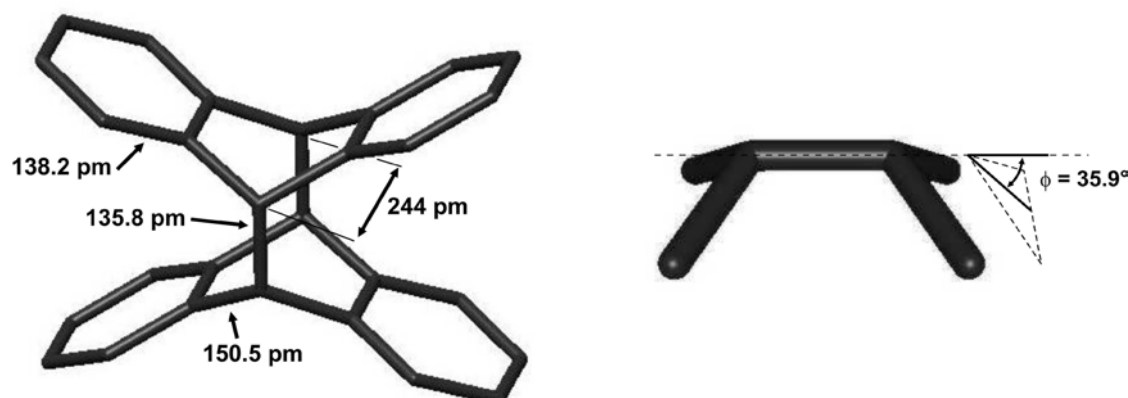


Abbildung 7. Bindungslängen, Doppelbindungsabstand sowie die Definition des Pyramidalisierungswinkels ϕ im Tetradehydrodianthracen **1**; Daten aus der Röntgenstrukturanalyse^[37].

Mit einem Abstand von 244 pm liegt der Abstand der beiden exakt koplanar liegenden Doppelbindungen deutlich unter der Summe der VAN-DER-WAALS Radien der Kohlenstoffatome. Daraus resultieren die ungewöhnlichen Eigenschaften des Moleküls. Normalerweise besitzen zwei identische π -Systeme, die keine Wechselwirkungen miteinander haben, jeweils entartete HOMOs und LUMOs (z. B. zwei Doppelbindungen in unendlicher Entfernung und D_{2h} -Symmetrie). Nähern sich jedoch

die Systeme, kommt es zu starken repulsiven Wechselwirkungen ("through space") und die Orbitale spalten jeweils in eine bindende (π^+) und antibindende Kombination (π^-) auf^[58]. Zusätzlich tritt beim Tetradehydrodianthracen auch noch eine "through bond"-Wechselwirkung auf, die die Energie des π^+ -Orbitals erhöht und gleichzeitig die Energie des π^- -Orbitals erniedrigt, während die anderen Orbitale kaum betroffen werden^[59].

Eine weitere Besonderheit ist die extreme Pyramidalisierung der beiden Doppelbindungen. Der Pyramidalisierungswinkel ϕ ist definiert als der Winkel, den die hypothetisch verlängerte Doppelbindung mit der Ebene, die durch eines der beiden sp^2 -hybridisierten C-Atome mit seinen beiden Substituenten definiert ist, bildet (*Abbildung 7*)^[60]. Der beim Tetradehydrodianthracen **1** vorliegende Winkel von $\phi = 35.7^\circ$ ist der bisher größte beobachtete und durch strukturelle Daten bestätigte Pyramidalisierungswinkel¹. Das hat natürlich auch einen Einfluss auf die elektronische Struktur: Durch die starke Pyramidalisierung erhalten die p-Orbitale partiellen s-Charakter. Dadurch werden sowohl HOMO als auch LUMO abgesenkt. Durch die Drehung der größeren äußeren Orbitalphasen nach außen und der kleineren inneren Phasen aufeinander zu wird der bindende Charakter im HOMO verringert und die Energie des Orbitals angehoben. Im LUMO dagegen verringert sich durch die Pyramidalisierung der antibindende Charakter in den Doppelbindungen, d. h. die LUMO-Energie sinkt. Die Erhöhung des s-Charakters und die Drehung der Orbitale aus der parallelen Anordnung hat für die Energie des HOMO einen gegenläufigen Effekt, d. h. die HOMO-Energie ändert sich kaum. Im Fall der LUMO-Energie addieren sich beide Effekte, d. h. das LUMO wird energetisch stark abgesenkt.^[61] Die Aufspaltungen durch die einzelnen Effekte sind in *Abbildung 8* dargestellt.

¹ Oftmals wird in der Literatur ein Pyramidalisierungswinkel von $\phi = 19.7^\circ$ angegeben; dieser ergibt sich aus einer nicht korrekten Definition von ϕ im Originalartikel von GREENE^[41].

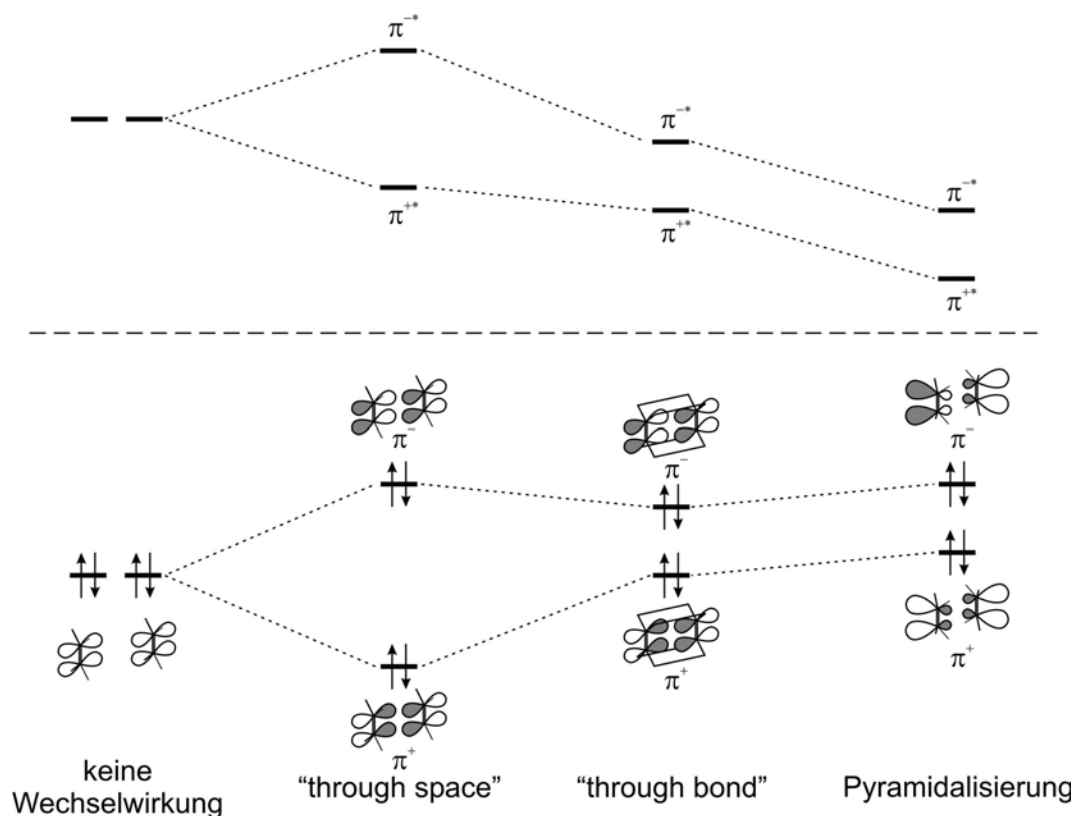
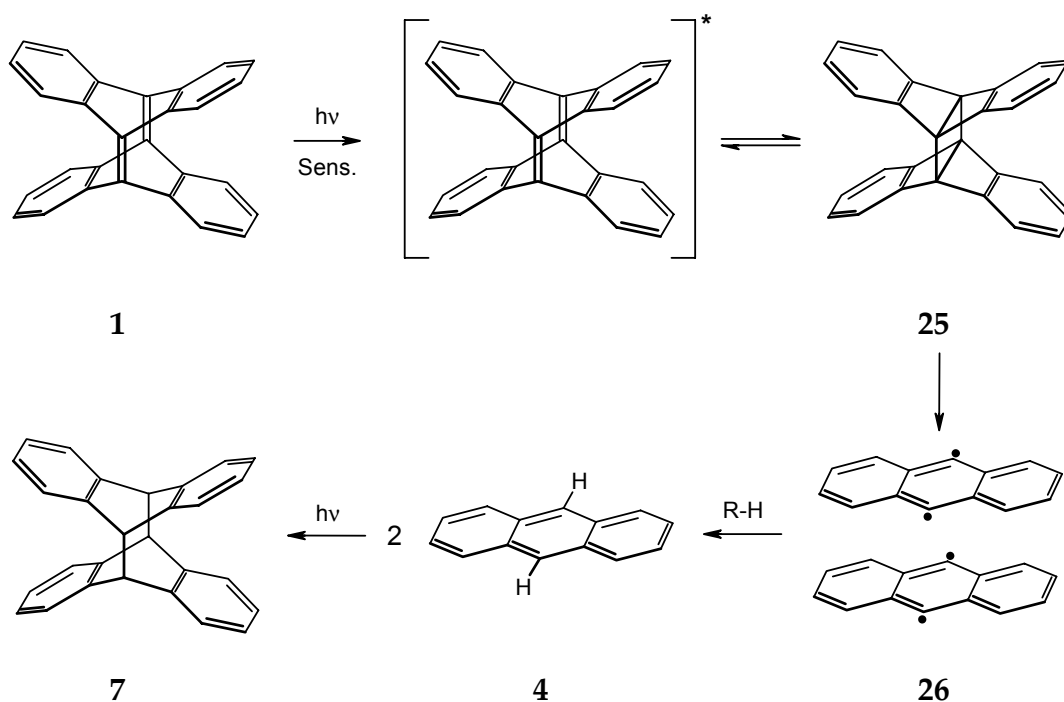


Abbildung 8. Qualitatives Molekülorbitalschema der einzelnen Effekte auf die olefinischen π -Orbitale von Tetradehydrodianthracen 1.

All diese Tatsachen bewirken, dass Tetradehydrodianthracen ein Molekül mit vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten ist. Die Reaktivität gegenüber elektrophilen Additionen (z.B. Halogenen) ist gegenüber "normalen" Alkenen erhöht. Eine noch stärkere Reaktivitätssteigerung erwartet man gegenüber nukleophilen Additionen, z. B. lithiumorganischen Verbindungen, die von NEUMANN untersucht wurden^[37]. Wegen der starken Absenkung der LUMO-Energie sollte sich Tetradehydrodianthracen in Cycloadditionen wie ein elektronenarmes Dienophil verhalten. Aufbauend auf den Ergebnissen von KAMMERMEIER gibt es eine Vielzahl untersuchter Cycloadditionen sowie photochemischer Reaktionen, die dieses Reaktivitätsmuster bestätigen^[38].

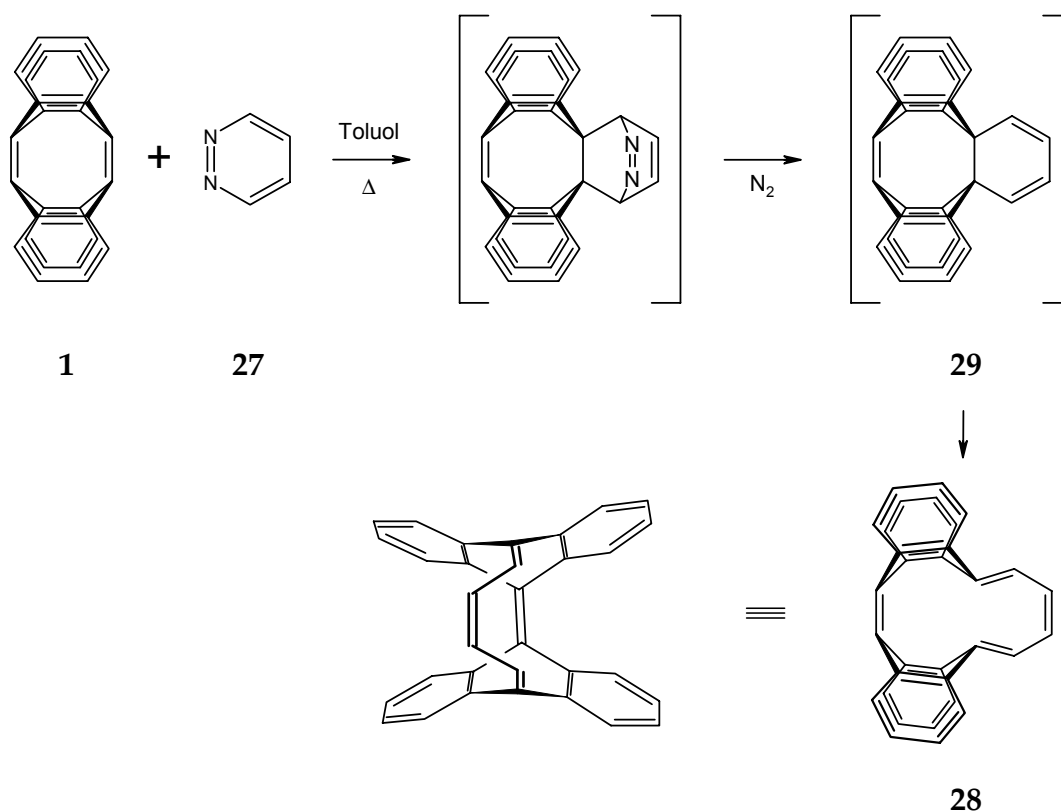
Durch mechanistische Untersuchungen und theoretische Berechnungen wurde festgestellt, dass die photochemischen Reaktionen von einer verbotenen $\pi\text{-}\pi^*$ -Anregung der Doppelbindungen des Tetradehydrodianthracen (282 nm, $\epsilon_{\text{max}} = 1270$) ausgehen müssen. Eine Reaktion aus einem tieferliegenden Triplettzustand kann bei den [2+2]-Cycloadditionen ausgeschlossen werden, da bei der Zugabe von Triplett-Sensibilisatoren keine Addition, sondern ausschließlich Ringöffnung des Tetradehydrodianthracens beobachtet wurde. Das kann dadurch erklärt werden, dass durch eine interne Cycloaddition eine stark gespannte Verbindung **25** entsteht, die dann durch [2+2]-Cycloreversion zwei diradikalische 9,10-Dehydroanthracene **26** bildet. Durch Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel bzw. aus dem Sensibilisator wird dann Anthracen gebildet, das dann in der schon bekannten photochemischen [4+4]-Cycloaddition zu Dianthracen weiterreagieren kann (Schema 9).



Schema 9. Photolyse von Tetradehydrodianthracen **1** in Gegenwart eines Triplett-Sensibilisators.

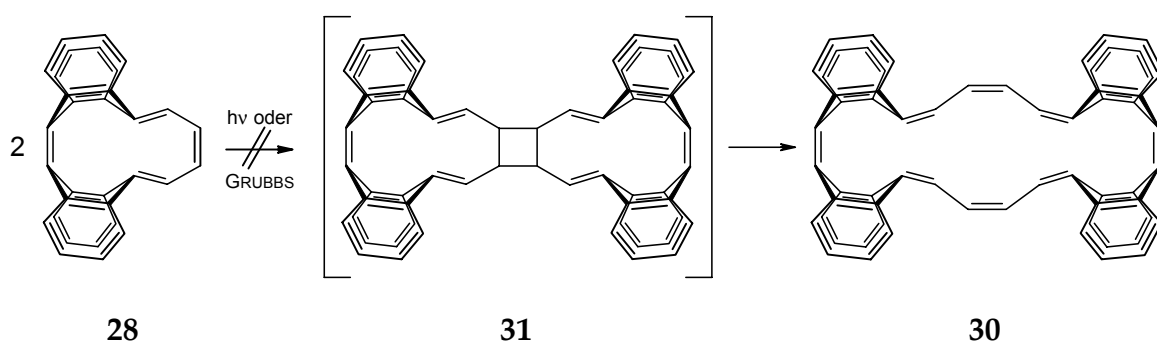
2.4 Ausgewählte Reaktionen mit Tetradehydrodianthracen 1

Einige der Reaktionsprodukte von Tetradehydrodianthracen **1** sind interessant, da sie als weitere Ausgangsmaterialien für röhrenförmige Verbindungen dienen können. Ausgehend von Tetradehydrodianthracen **1** kann mit Pyridazin **27** die Verbindung 5,16:6,11-Di[1,2]benzenodibenzo[*a,e*]dodecen ((CH)₄-Addukt) **28** in sehr guter Ausbeute (80 %) dargestellt werden^[38]. Es handelt sich dabei um eine DIELS-ALDER-Reaktion, der sich eine Retro-DIELS-ALDER-Reaktion anschließt, in der Stickstoff abgespalten wird. Das dabei auftretende 1,3-Cyclohexadien **29** ist aufgrund der Ringspannung nicht stabil und öffnet sich spontan in einer thermisch erlaubten disrotatorischen Ringöffnung zum gewünschten Produkt. Die dabei entstehende Doppelbindung ist *cis*-ständig und sollte für weitere Reaktionen geeignet sein, da kaum sterische Hinderungen vorhanden sind und durch die *cis*-Stellung Cyclisierungsreaktionen begünstigt sein sollten (Schema 10).



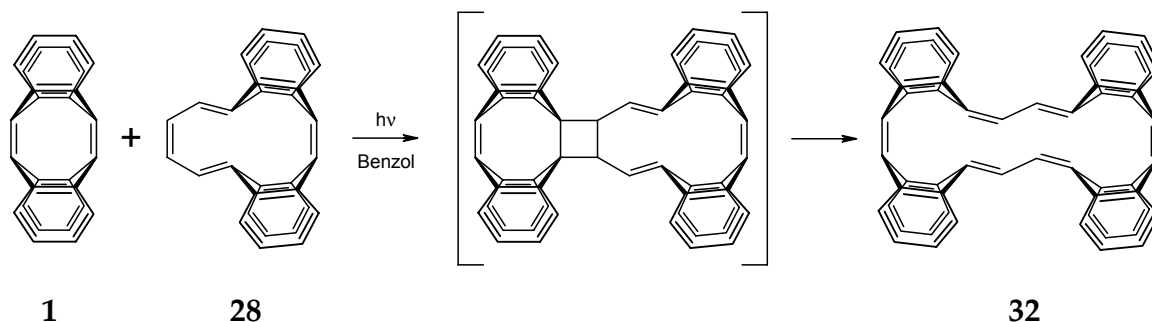
Schema 10. Darstellung (CH)₄-Addukt **28** aus Tetradehydrodianthracen **1**.

Naheliegender wäre es, durch Metathese des $(\text{CH})_4$ -Addukts **28** eine größere gürtelförmig konjugierte Struktur herzustellen. Das dabei entstehende Dimerisierungsprodukt **30** stellt ebenfalls einen interessanten Precursor für mögliche röhrenförmige Verbindungen dar. Auch hier kann erwartet werden, dass das zwischenzeitlich gebildete Cyclobutanderivat **31** nicht stabil ist und sich spontan in einer [2+2]-Cycloreversion öffnet. Es gibt zwei mögliche Varianten, um diese Reaktion durchzuführen: Photochemisch induzierte [2+2]-Cyclisierung ohne/mit Kupfer(I)trifluormethansulfonat (Kupfertriflat) als Katalysator^[62] oder die bekannte Ringschluss-Metathese (RCM) nach GRUBBS^[63]. In entsprechenden Versuchen konnten nach keiner der Methoden ein Dimerisierungsprodukt spektroskopisch nachgewiesen werden.



Schema 11. Mögliche Dimerisierung des $(\text{CH})_4$ -Addukts **28**.

Die photochemisch induzierte Metathesereaktion von $(\text{CH})_4$ -Addukt **28** mit Tetradehydrodianthracen **1** nach KAMMERMEIER zum 5,28:6,11:14,19:20,25-Tetra[1,2]benzo-tetrabenzo[*a,e,k,o*]cycloeicosen (Kammerphan) **32** gelingt mit etwa 30 % Ausbeute (spektroskopisch bestimmt)^[38]. Problematisch ist die Isolierung der Verbindung; bisher konnte nur sehr wenig Substanz isoliert werden. Durch Optimierung der Bedingungen im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Isolierung größerer Mengen möglich: Nach einer adsorptiven Filtration über basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) und anschließender Kristallisation kann das Produktgemisch soweit aufgereinigt werden, dass nur noch die schwerlöslichen Produkte Kammerphan **32**, Tetramer **2** und nicht umgesetztes Tetradehydrodianthracen **1** nebeneinander vorliegen. Nach einigen



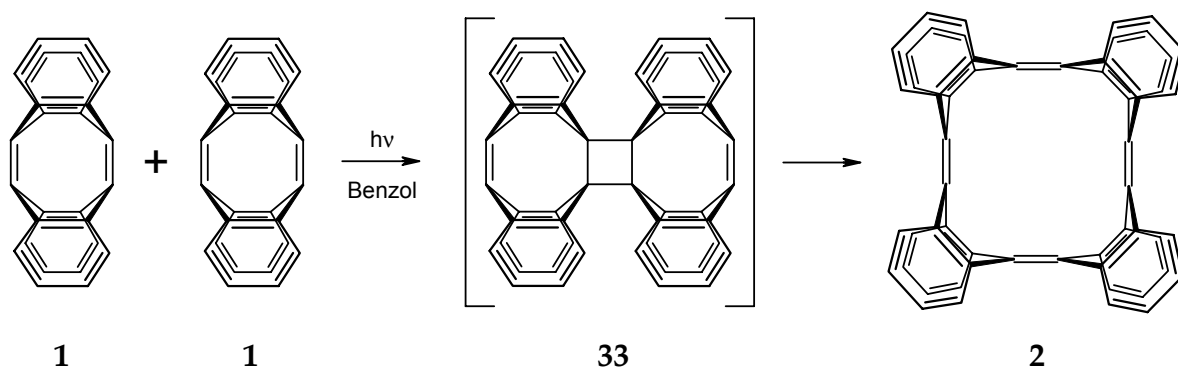
Schema 12. Metathesereaktion von Tetradehydrodianthracen **1** und $(\text{CH})_4$ -Addukt **28**.

Versuchen zeigte sich, dass eine Trennung über HPLC mit Normalphase (Si_{60} , 8 μm) und einer mobilen Phase aus einer Mischung von Hexan:Dichlormethan = 7:3 die besten Resultate lieferte (vollständige Basislinientrennung). Ein Nachteil der Methode liegt darin, dass wegen der geringen Löslichkeit nur jeweils kleine Mengen getrennt werden können: Pro Injektion (20 mL Schleife) werden maximal 10 mg Rohprodukt getrennt, die dann eine isolierten Ausbeute an Kammerphan **32** von 10 % liefern.

2.5 Synthese des Tetramers **2**

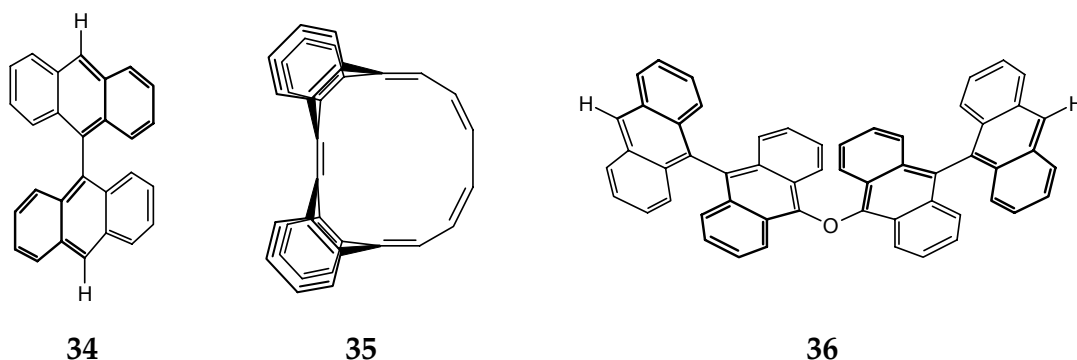
Die wichtigste Reaktion, auf der die vorliegende Arbeit aufbaut, ist die dimerisierende Metathese von Tetradehydrodianthracen **1** zum Tetramer **2**. Durch photochemische [2+2]-Cycloaddition entsteht zunächst ein Cyclobutanderivat **33**, das sich spontan unter Freisetzung der Spannungsenergie in einer [2+2]-Cycloreversion zum Tetramer **2** öffnet. Die Synthese gelang KAMMERMEIER erst nach zahlreichen Variationen der Reaktionsbedingungen. In den meisten Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol erfolgt hauptsächlich Wasserstoffübertragung und Ringöffnung zum Bianthryl **34** oder Anthracen **4**. Mit Benzol als Lösungsmittel wird bei Belichtung in Suspension als Hauptprodukt das Benzol-Metatheseprodukt **35** erhalten und nur in untergeordneten Mengen das gewünschte Produkt (< 3 %). Teilweise bildet sich in

Anwesenheit von Sauerstoff auch ein Bianthrylether **36**. Wird allerdings Tetradehydrodianthracen **1** als Suspension in Benzol belichtet, bildet sich in max. 30 % Ausbeute das gewünschte Produkt. Eine Festphasenbelichtung in Inertgasatmosphäre liefert hingegen keine Umsetzung zum Tetramer **2**^[38].



Schema 13. Photochemische Dimerisierung von Tetradehydrodianthracen **1** zum Tetramer **2**.

Wie können diese Beobachtungen erklärt werden? Eine Untersuchung der Röntgenstrukturdaten^[38] legt eine mögliche Erklärung nahe. Wenn man sich die Lage der Tetradehydrodianthracen-Moleküle im Kristall betrachtet, fällt auf, dass die π -Ebenen der reaktiven Doppelbindungen bei einem Abstand von 4.31 Å exakt parallel, d. h. günstig für eine Cycloaddition, ausgerichtet sind. Aufgrund der sterischen Hinderung der *peri*-Wasserstoffe sind die π -Ebenen allerdings um 64° gegeneinander verdreht (Abbildung 9). All diese Voraussetzungen sprechen für eine Photodimerisierung im Kristall. Durch den Vergleich der UV-Spektren (Abbildung 10) kann erklärt



Schema 14. Nebenprodukte bei der Belichtung von Tetradehydrodianthracen **1**: Bianthryl **34**, Benzol-Metatheseprodukt **35**, und Bianthrylether **36** (bei Anwesenheit von Sauerstoff).

werden, dass dennoch keine Reaktion beobachtet wird: Wie im vorherigen Abschnitt schon besprochen, wird für eine π - π^* -Anregung des Tetradehydrodianthracen eine Wellenlänge von 282 nm benötigt. Gerade in diesem Bereich absorbiert das Tetramer aber sehr stark, was zur Folge hat, dass der Kristall durch an der Kristalloberfläche gebildetes Tetramer für weitere Reaktionen im Inneren "passiviert" wird. Das würde auch erklären, dass die Reaktion nur in Suspension verläuft, da dadurch die Oberfläche immer wieder "gereinigt" wird und die Reaktion fortschreiten kann. Benzol dient bei dieser Reaktion vermutlich nicht nur als Lösungsmittel für das Produkt, sondern zusätzlich als Singulett-Sensibilisator zur Anregung des symmetrieverbotenen π - π^* -Übergang im Tetradehydrodianthracen.

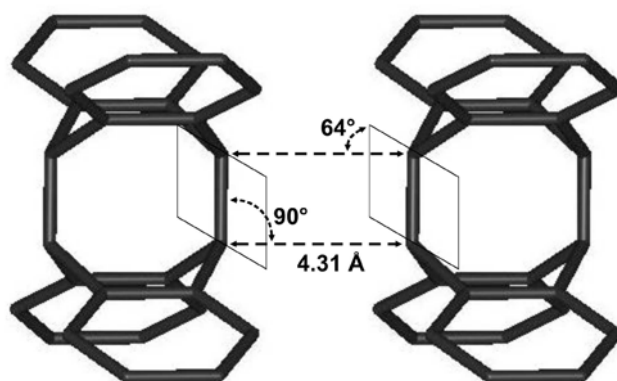


Abbildung 9. Lage zweier Tetradehydrodianthracen-Moleküle im Kristall zueinander.

All diese Voraussetzungen bringen aber einige präparative Nachteile mit sich. Eine Belichtung in Suspension erhöht die Belichtungsdauer drastisch. Für eine optimale Ausbeute müssen 60 mg Tetradehydrodianthracen in 10 mL Benzol mindestens 15 h mit einem 150 W Hg-Hochdruckstrahler belichtet werden; je nach Qualität der Lampe können die Reaktionszeiten auch wesentlich länger sein. Die sehr langsame und nicht vollständige Umsetzung führt zu einem weiteren Problem: Eine Trennung größerer Mengen an Tetradehydrodianthracen **1** und Tetramer **2** ist auch mit HPLC praktisch unmöglich. Beide Substanzen sind in den zur Trennung notwendigen Lösungsmittel-

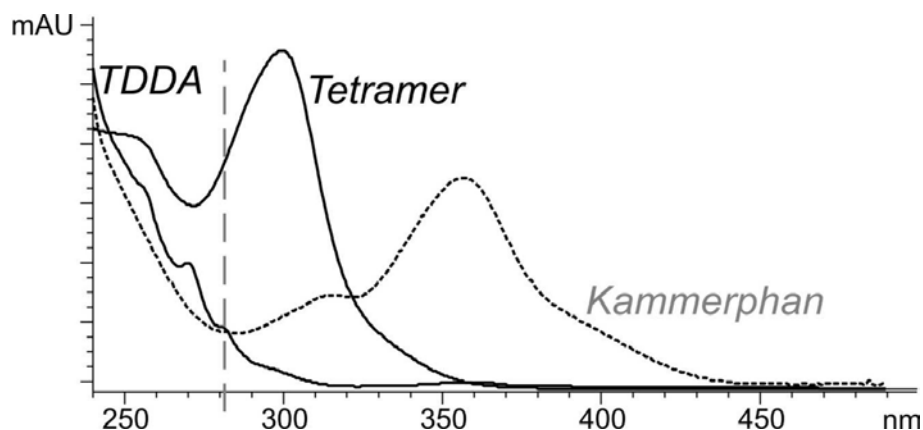


Abbildung 10. Vergleich der einzelnen UV-Spektren von Tetradehydrodianthracen **1**, Tetramer **2** und Kammerphan **32** sowie die für die Belichtung notwendige Wellenlänge des π - π^* -Übergangs bei 282 nm.

gemischen sehr schwer löslich und somit in der benötigten Menge säulenchromatographisch in vernünftiger Zeit kaum zu trennen. Deshalb muss eine annähernd vollständige Umsetzung erreicht werden. Die Abtrennung der anderen entstehenden Nebenprodukte hingegen gestaltet sich wegen ihren höheren Löslichkeiten relativ einfach: Wie schon bei der Isolierung von Kammerphan **32** wird zunächst über basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) adsorptiv mit Dichlormethan filtriert und anschließend aus einer Mischung aus Dichlormethan/Pentan oder Toluol/Methanol umkristallisiert, um eventuell noch vorhandene leichtlösliche Nebenprodukte vollständig abzutrennen. Damit kann Tetramer in meist ausreichender Reinheit ohne weitere Reinigungen erhalten werden.

All diese Voraussetzungen legten eine Optimierung der Synthesebedingungen nahe. Durch den Einsatz einer 700 W Quecksilber-Hochdrucklampe (statt der bisher verwendeten 150 W-Lampe) konnten die Belichtungszeiten zwar verkürzt, aber immer noch keine vollständige Umsetzung erreicht werden. Wesentlich problematischer war allerdings, dass es keine Belichtungsapparaturen gibt, die eine optimale Belichtung in Suspension ermöglichen. Vielfach bilden sich bei den bekannten Umlaufapparaturen im Reaktor kleine Totvolumina, in denen sich das schwerlösliche Tetradehydrodianthracen absetzt und so eine vollständige Reaktion unmöglich macht.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Apparaturen entwickelt, die eine Belichtung in Suspension ermöglichen. Bei der ersten Alternative wird zusätzlich zum normalen Lösungsmittel eine perfluorierte Verbindung (FC-40) eingesetzt. Diese mischt sich nicht mit dem Lösungsmittel und sorgt bei einer Standard-Belichtungsapparatur dafür, dass sich der Feststoff nicht auf den Boden absetzen kann. Da FC-40 ein höheres spezifisches Gewicht als die meisten üblichen organischen Verbindungen besitzt und sich die verwendeten Substanzen nicht in FC-40 lösen, sinken die Feststoffe maximal bis zur Phasengrenze ab. Dadurch wird das Totvolumen des Reaktors minimiert: Der untere Bereich, der von den Belichtungslampen nicht bestrahlt werden kann, wird ausschließlich von der Sperrflüssigkeit eingenommen. Eine Durchmischung der Lösung wird erreicht, indem von unten Inertgas über eine Fritte zugeführt wird. Das hat zusätzlich den positiven Nebeneffekt, dass das Licht durch die kleinen Gasbläschen mehrfach gebrochen wird und so eine höhere Lichtausbeute erreicht werden kann. Die Abtrennung der perfluorierten Verbindung nach der Reaktion gestaltet sich sehr einfach: Da sich die Phasen schnell und sauber trennen, kann die perfluorierte Verbindung im Scheidetrichter abgetrennt werden. Geringe Restmengen an perfluorierter Verbindung werden beim Einengen der Lösung als Azeotrop vollständig aus dem Rohprodukt entfernt.

Bei der zweiten Alternative wird während der Belichtung ein Ultraschallfinger (cell disruptor) in die Suspension eingetaucht. Durch den eingestrahnten Ultraschall wird eine gute Durchmischung erreicht. Auch hier werden die kleinen Gasbläschen ausgebildet, die durch die Lichtbrechung eine bessere Lichtausbeute ermöglichen. Beide Methoden haben zusätzlich den Vorteil, dass die auftretende Verschmutzung des Belichtungseinsatzes während der Reaktion deutlich verringert wird. Während sich im ersten Fall ein dünner Film der fluorierten Verbindung auf den Einsatz legt, wird im zweiten Fall durch den Ultraschall der Einsatz ständig "gesäubert". Beide Apparaturen sind in *Abbildung 11* dargestellt.

Durch diese Optimierungen kann Tetramer **2** jetzt in moderaten Ausbeuten (40 % statt der bisher 32 %) erhalten werden, wobei sich die Belichtungszeiten auf ungefähr ein Zehntel der Zeit verkürzt (3 h statt 30 h). Damit sind Untersuchungen der Eigenschaften und weitere darauf aufbauende Synthesen möglich, welche im folgenden Kapitel behandelt werden.

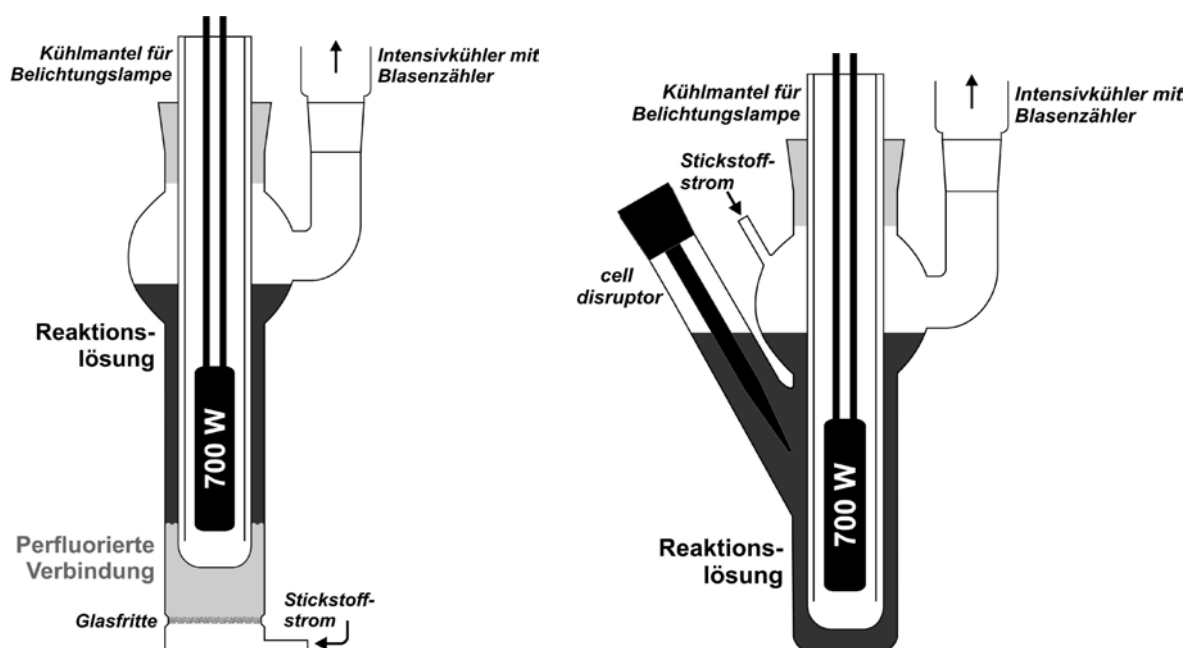


Abbildung 11. Zwei verschiedene Apparaturen zur Belichtung von Tetradehydrodianthracen **1** in Suspension: (a) Durchmischung durch Gasstrom, (b) Durchmischung durch Ultraschall.

3. Eigenschaften und Reaktionen des Tetramers 2

3.1 Struktur und Symmetrie des Tetramers 2

Die genaue Struktur des Tetramer 2 hat einige sehr interessante Aspekte. Obwohl die Anthraceneinheiten nur in den 9,10-Positionen miteinander verknüpft sind, kann man dieses Molekül schon als röhrenförmig bezeichnen. Wegen des starren Gerüsts und dem geringen Abstand der *peri*-Wasserstoffatome bildet sich eine annähernd geschlossene VAN DER WAALS-Oberfläche aus. Dadurch entsteht sich eine Röhre von 8.2 Å Länge bei einem Durchmesser von 5.4 Å (AM1-Berechnungen). Eine Röntgenstruktur des reinen Moleküls konnte leider nicht zufriedenstellend verfeinert werden, da die Kristalle große Mengen an ungeordnetem Lösungsmittel enthielten ($R(F) = 0.14$)^[38]. Allerdings gelang es, einen Komplex mit Silber(I)triflat zu erhalten, wobei Tetramer 2 als π -Sphärand fungiert¹. Ausgehend von dieser Röntgenstruktur können die Bindungslängen näher betrachtet werden: Genau wie beim Tetradehydrodianthracen 1 liegt auch hier ein vollständig konjugierter Kohlenwasserstoff vor, wobei

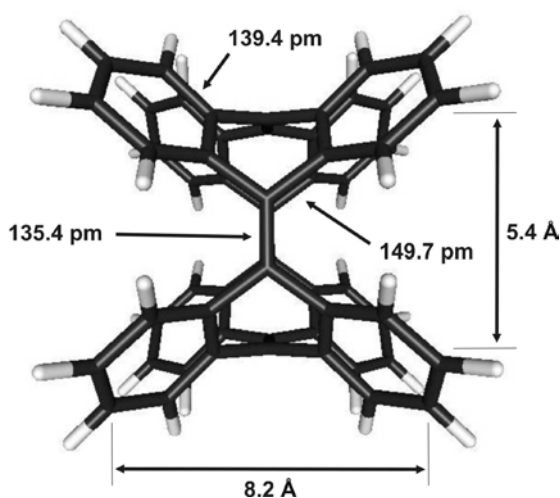


Abbildung 12. Bindungslängen und Größe des Tetramers 2.

¹ Eine genaue Beschreibung dieses Komplexes kann in Lit. [38] entnommen werden.

sich die π -Orbitale des konjugierten Systems senkrecht auf der Mantelfläche eines Zylinders befinden; das Perimeter ist dabei mit 16 Elektronen antiaromatisch. Die Bindungslängen in den äußeren Benzolringen liegen zwischen 138 pm und 140 pm, die chinoiden Doppelbindungen sind mit 135 pm etwas kürzer und die Bindung zwischen Doppelbindungen und äußeren Ringen sind 150 pm lang. Der Pyramidalisierungswinkel von $\phi = 4^\circ$ ist wesentlich geringer als im Tetradehydrodianthracen **1**, da durch die Ringerweiterung die Spannung im Molekül geringer geworden ist (Abbildung 12).

Der interessanteste Aspekt ist aber die Symmetrie. Die Röntgenstrukturen zeigen das Molekül in einer hohen D_{4h} -Symmetrie. Diese Tatsache wird auch von den NMR-Messungen bestätigt: Im ^1H -NMR werden nur zwei Signalsätze für zwei aromatische Protonen (AA'BB'-System) und im ^{13}C -NMR nur vier unterschiedliche Signale, zwei quartär und zwei aromatische CH-Kohlenstoffe, beobachtet. Wird das Molekül allerdings mit semiempirischen (AM1) oder Dichtefunktional-Methoden (DFT mit B3LYP/6-31G*) berechnet, wird diese D_{4h} -Symmetrie nur als Übergangszustand zwischen zwei D_{2d} -Strukturen gefunden. Tieftemperatur-NMR-Versuche ließen keine Aufspaltung der Signale bis zu einer Temperatur von 150 K erkennen. Die Energiebarriere muss daher niedriger als ca. 8 kcal mol $^{-1}$ sein. Die berechneten relativen Energiedifferenzen bestätigen diese Tatsache: Mit 6.5 kcal mol $^{-1}$ (AM1) bzw. 4.4 kcal mol $^{-1}$ (DFT) ist die berechnete Barriere der Konformationsänderung sehr gering, so dass von einem schnellen Wechsel zwischen den beiden symmetrieäquivalenten D_{2d} -Konformationen ausgegangen werden muss. Es ist daher nicht verwunderlich, dass beide Methoden nur ein zeitliches Mittel und damit die hohe D_{4h} -Symmetrie zeigen.

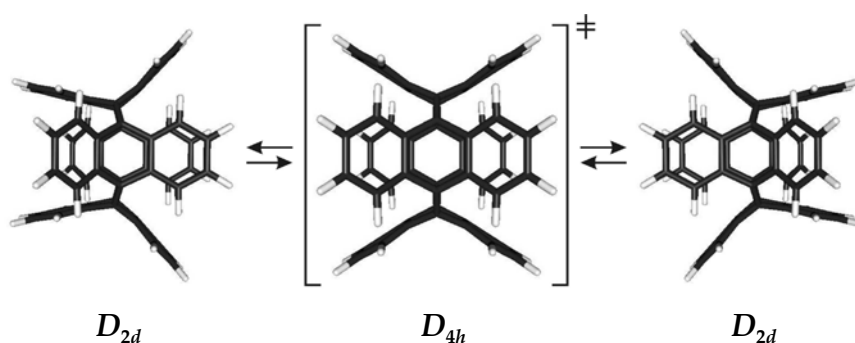


Abbildung 13. Konformative Bewegung des Tetramers 6.

Um experimentell nachzuweisen, welche Struktur vorliegt, muss auf eine wesentlich schnellere Methode zurückgegriffen werden. Für solche Untersuchungen bietet sich entweder die Raman- oder die Infrarotspektroskopie an. Mit einer Zeitauflösung von 10^{-13} bis 10^{-11} s $^{-1}$ sind diese Methoden wesentlich schneller als jede konformative Bewegung. Es zeigt sich, dass in den berechneten Spektren (B3LYP/6-31G *) der Unterschied in den IR-Schwingungen der D_{2d} - und der D_{4h} -Struktur wesentlich besser sichtbar ist als in den entsprechenden Raman-Spektren. Dennoch ist die Peakbreite in den IR-Spektren bei Raumtemp. zu groß, um eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Spektren zu einer der beiden berechneten Spektren zu treffen. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe BUCHER (Bochum) wurde das Tetramer im Hochvakuum auf eine Argonmatrix sublimiert und IR-Messungen bei 12 K durchgeführt. Die damit erreichte Peakbreite der Signale betrug nur 2 cm $^{-1}$.

Das experimentelle Spektrum zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum der D_{2d} -Struktur und erhebliche Abweichungen von dem der D_{4h} -Struktur. Entscheidend ist dabei der Bereich von 800 cm $^{-1}$ bis 750 cm $^{-1}$. In diesem Bereich liegen die out-of-plane Schwingungen der Benzolringe, die am meisten von den Unterschieden in beiden Symmetrien betroffen sind (*Abbildung 14*). Die E_u - und A_{2u} -Schwingung in der D_{4h} -Struktur sind zufälligerweise fast entartet (773.0 cm $^{-1}$ bzw. 771.2 cm $^{-1}$). Beim Übergang zur D_{2d} -Struktur aber tritt ein gegenläufiger Effekt ein: Die VAN DER WAALS-Abstoßung der *ortho*-Wasserstoffe wird in der D_{2d} -Struktur verstärkt, so dass die E_u -Schwingung, die durch die Symmetrieverminderung zur E-Schwingung wird, zu höheren Wellenzahlen verschoben wird (771.2 cm $^{-1}$ zu 783.3 cm $^{-1}$). Gleichzeitig werden die repulsiven Wechselwirkungen in der A_{2u} -Schwingung (B_2 -Schwingung in der D_{2d} -Struktur) vermindert, was zu kleineren Wellenzahlen führt (773.0 cm $^{-1}$ zu 767.7 cm $^{-1}$). Die E_g -Schwingung ist in der D_{4h} -Struktur IR inaktiv; in der D_{2d} -Struktur wird die E_g -Schwingung zu einer E-symmetrischen Schwingung und somit IR aktiv (762.3 cm $^{-1}$). Daher sollten bei einer D_{4h} -Struktur nur zwei Schwingungen, die annähernd entartet sind, in dem entsprechenden Bereich beobachtet werden, während bei der D_{2d} -Struktur drei einzelne Schwingungen vorhanden sein sollten.

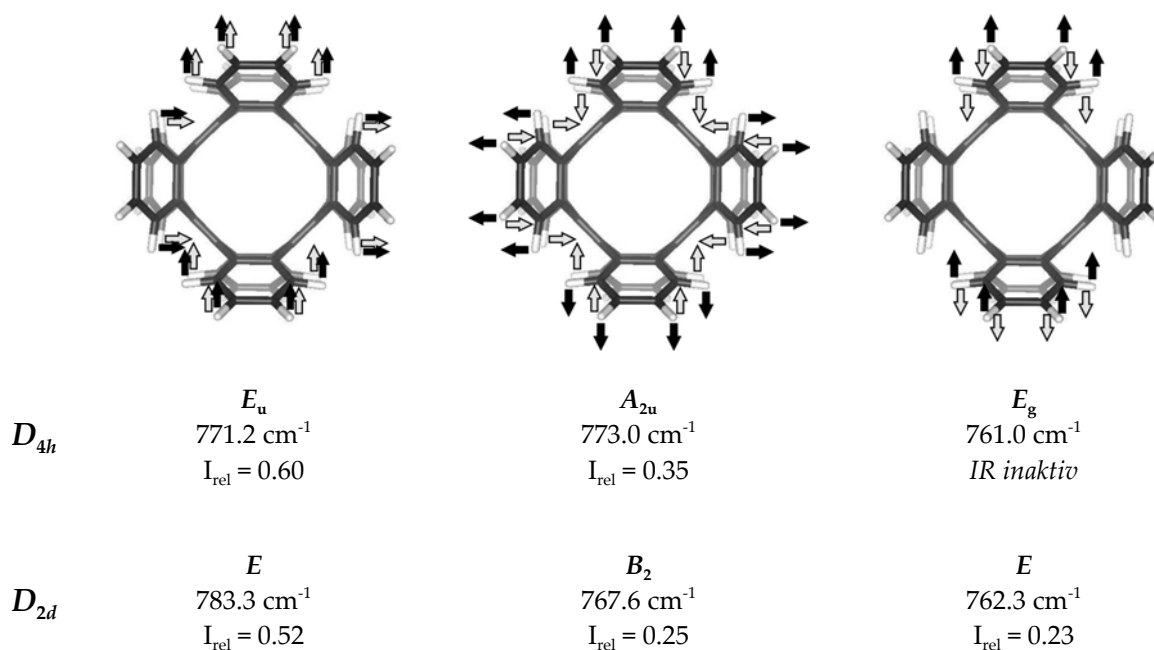


Abbildung 14. Die drei out-of-plane Schwingungen des Tetramers, die die größte Unterscheidung zwischen den möglichen Symmetrieänderungen von D_{4h} und D_{2d} liefern. Die angegeben Wellenlängen und Intensitäten sind mit DFT (B3LYP/6-31G⁺) berechnet.

Letzteres wird bei der experimentellen Messung gefunden (*Abbildung 15*). Somit liegt das Tetramer, wie durch theoretische Berechnungen vorhergesagt, in einer D_{2d} -Struktur vor, allerdings in einem extrem schnellen degenerierten Konformationsgleichgewicht, so dass bei den meisten spektroskopischen Messungen nur das zeitliche Mittel und damit die D_{4h} -Struktur beobachtet werden kann.

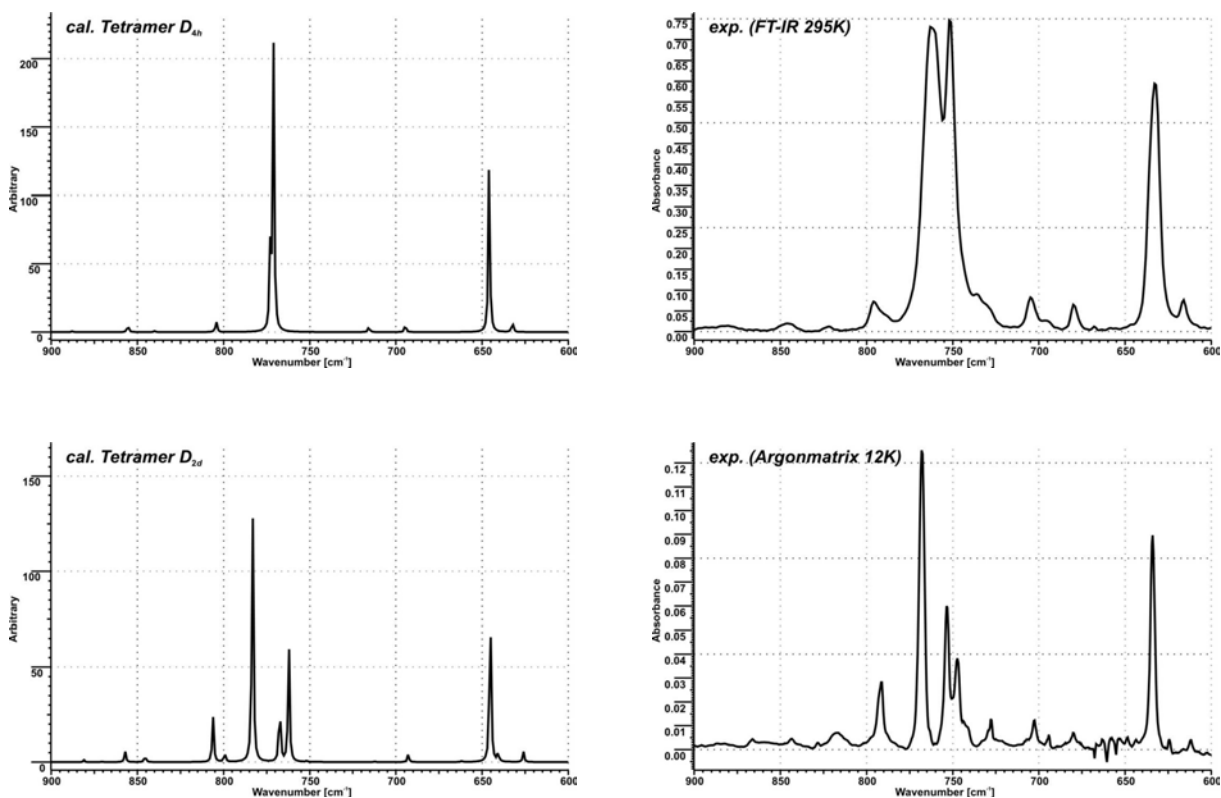


Abbildung 15. Vergleich der berechneten IR-Spektren der beiden Konformere D_{4h} und D_{2d} sowie die experimentellen Spektren bei 295 K und Matrixspektrum bei 12 K; Darstellung im Wellenzahlbereich von 900 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹ (vollständige Spektren sind im *Anhang* enthalten).

3.2 Elektronische Eigenschaften des Tetramers 2

Wie in der Einleitung erläutert, sind die elektronischen Eigenschaften von Nanotubes sehr interessant, vor allem in Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Mikroelektronik und Displaytechnik. Allerdings sind Untersuchungen wegen der mangelnden Reinheit und Einheitlichkeit und die Problematik der Löslichkeit nicht einfach zu realisieren. Da das Tetramer **2** in gewisser Hinsicht ja schon als kleiner, offener Nanotube betrachtet werden kann, ist eine Untersuchung der elektronischen Eigenschaften durchaus lohnenswert.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von RABINOWITZ (Jerusalem, Israel) wurde untersucht, ob sich mit Alkalimetallen ein Komplex ausbildet. Es wurde festgestellt, dass das Tetramer **2** eine langsame Reduktion durch Lithium in Tetrahydrofuran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingeht und eine stabile geladene Verbindung ausbildet. Der Vorgang kann sehr gut anhand der Farbänderung der Lösung beobachtet werden: Die normalerweise farblose Lösung der Neutralverbindung färbt sich zunächst olivgrün und nimmt schließlich eine dunkelblaue Farbe an. NMR-Untersuchungen während der Reduktion zeigen, dass die Signale im Spektrum langsam verschwinden und keine Signale für die Stufe der dunkelblauen Lösung beobachtet werden können. Letztendlich zeigt die Lösung nach einiger Zeit eine dunkelbraune Farbe, wobei wieder Signale im NMR-Spektrum entstehen. Es liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beobachteten Farbabläufen um die einzelnen Zwischenstufen der Reduktion handelt: Die grüne Lösung repräsentiert vermutlich die Stufe des Radikalanions, die dunkelblaue Lösung die Dianionstufe, während die am Ende beobachtete dunkelbraune Lösung das diamagnetische Tetraanion **37** darstellt. Ladungsdichteberechnungen^[64] für das ^{13}C -NMR¹ ergeben ein $K_c \sim 131\text{ ppm/e}^{-1}$ in Übereinstimmung mit der Bildung eines vierfach geladenen Systems^[65]; DFT/GIAO (B3LYP/6-31G*) Berechnungen bestätigen dieses Ergebnis. Da keine weiteren diamagnetischen Spezies während der Reduktion bis zum Tetraanion **37** beobachtet werden, liegt die Vermutung nahe, dass das Dianion entweder ein Triplett-Diradikal oder ein instabiles closed-shell Molekül ist, das schnell zum Tetraanion reduziert wird. Nach Quenchen der Reaktionslösung mit Sauerstoff wird augenblicklich und annähernd quantitativ das Tetramer **2** zurückgebildet; es kann so davon ausgegangen werden, dass während der Reduktion keine Bindungen gebrochen bzw. neue Bindungen ausgebildet werden.

¹ Es handelt sich um eine empirische Korrelation, die das Verhältnis zwischen der Summe der chemischen Verschiebungen im ^{13}C -Spektrum ($\Sigma\Delta\delta$) und der Summe der zusätzlichen Ladung in dem π -System des Moleküls ($\Sigma\Delta\delta q_d$) über $\Sigma\Delta\delta = K_c \Sigma\Delta q_d$ in Beziehung zueinander setzt.

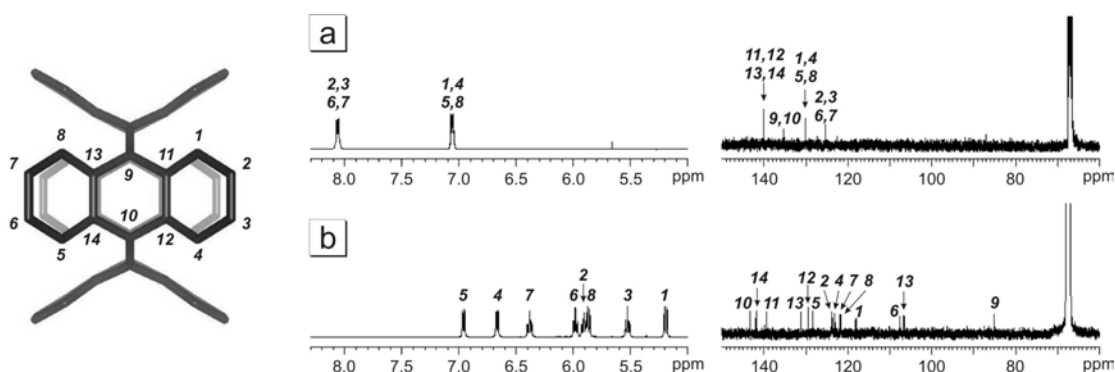
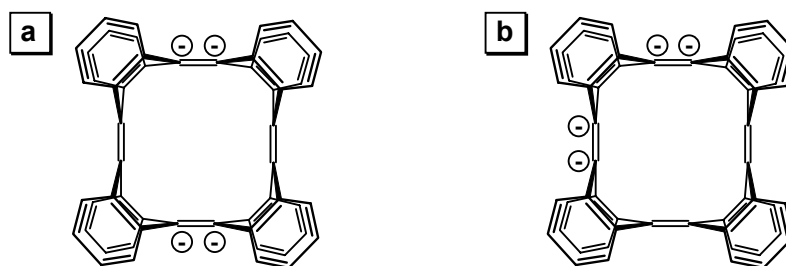


Abbildung 16. Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie Zuordnung der einzelnen Signale: (a) Tetramer 2; (b) Tetraanion 37.

Im Gegensatz zum neutralen Tetramer 2 zeigt das Tetraanion 37 ein komplexeres NMR-Spektrum mit acht Protonen- und vierzehn Kohlenstoffsignalen (Abbildung 16). Damit muss eine niedrigere Symmetrie als im Neutalmolekül vorliegen: C_{2v} , C_4 oder D_2 . Durch 2D-NMR Techniken (COSY, NOESY; HSQCSI; HMBC) können die Protonensignale in zwei Gruppen mit jeweils vier aromatischen Protonensignalen eingeteilt werden, was mit den vierzehn Kohlenstoffsignalen für ein Anthracensystem spricht. Würde während der Reduktion ein Bindungsbruch eintreten, müsste eine größere Zahl an NMR-Signalen beobachtet werden. Die bei der Neutralverbindung extrem schnelle Konformationsänderung von D_{4h} zu D_{2d} kann in der geladenen Spezies nicht beobachtet werden: Selbst bei 325 K kann keine Koaleszenz der Signale beobachtet werden. Es tritt bei der Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt von Tetrahydrofuran eine Signalverbreiterung auf, teilweise bis zu einem komplett flachen Spektrum; beim Abkühlen der Lösung bildet sich jedoch innerhalb kürzester Zeit wieder das Originalspektrum mit gleicher Intensität zurück. Das ist bemerkenswert, da es bislang kaum polycyclische Kohlenwasserstoffe ohne stabilisierende Substituenten gibt, die Tetraanionen bilden, die stabil in siedendem Tetrahydrofuran sind.



Schema 15. Mögliche Anordnungen der Ladungen in den Doppelbindungen: **(a)** alternierend; **(b)** nebeneinander.

Zwei der chinoiden Doppelbindungen im Tetraanion **37** sind geladen, zwei dagegen nicht. Dadurch ergeben sich zwei theoretische Anordnungen: Die geladenen Doppelbindungen können einander gegenüber oder nebeneinander angeordnet sein (Schema 15). Aufgrund der NMR-Ergebnisse muss die gegenüberliegende Anordnung vorliegen. Aus den experimentellen Daten und ausführlichen theoretischen Berechnungen kann eine wahrscheinlich Struktur für das Tetraanion abgeleitet, das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum theoretisch berechnet und die experimentellen Daten mit den berechneten DFT/GIAO-Daten (B3LYP/6-31G*) verglichen werden (Tabelle 1).

Fast alle experimentellen Werte stimmen mit berechneten Werten gut überein; auffällig ist aber die große Abweichung der 9-Position ($\Delta\delta \sim 25$ ppm). Der Grund für diese starke Differenz in der anionischen Position kann damit begründet werden, dass bei der Berechnung eine mögliche Solvatisierung der an dieser Position gebundenen

Tabelle 1. Vergleich der experimentellen mit berechneten Daten der ^{13}C -Signale.

Kohlenstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
exp. ^(1,2)	118.1	123.7	106.6	123.0	128.4	107.7	121.8	121.6	85.0	143.3	139.4	129.4	131.1	141.9
berechnet ^(1,3)	111.3	120.9	110.6	125.8	121.3	112.5	121.1	119.4	60.3	140.2	133.0	126.8	129.5	131.0
Abweichung ⁽⁴⁾	5.8	2.3	3.7	2.2	5.5	4.3	0.6	1.8	29.1	2.2	4.6	2.0	1.2	7.7

⁽¹⁾ Werte in ppm relativ zu TMS.

⁽²⁾ In THF- d_6 bei 220 K.

⁽³⁾ Gemittelte B3LYP/6-31G* DFT-Berechnungen, optimiert mit GIAO single point.

⁽⁴⁾ Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Werten, in %.

Lithiumatome nicht berücksichtigt wurde. Während Lithiumatome im Inneren der Verbindung sehr gut gegen Solvatisierung geschützt sind, sind Lithiumatome außen einer nicht zu unterschätzenden starken Koordination durch Tetrahydrofuran-moleküle ausgesetzt. Um diese Effekte besser einschätzen zu können, wurde für die Berechnungen ein Modellsystem entwickelt. Dazu wurde Ethylen mit zwei Lithiumatomen überbrückt und Wasser als Solvens für Tetrahydrofuran eingesetzt (alle Strukturen in D_{2h} -Symmetrie). Die Ergebnisse der unterschiedlichen Verschiebungen sind in *Tabelle 2* aufgeführt. Es wird eine starke Tieffeldverschiebung des anionischen Kohlenstoffsignals mit $\Delta\delta = 45.7$ ppm bei Lösungsmittelkoordination beobachtet. Diese Berechnungen zeigen, dass eine Lösungsmittelkoordination an den äußeren Lithiumatomen die starke Abweichung erklären kann und die so erwartete Struktur durch die experimentellen Daten bestätigt wird.

Tabelle 2. Berechnete ^{13}C -Verschiebungen für die unterschiedlichen Modellsysteme.

Modellsystem	^{13}C -Verschiebung am anionischen Kohlenstoffatom ⁽¹⁾
Ethen	116.1
Ethen * 2 Li	28.7
Ethen * 2 Li * 4 H ₂ O	74.4

⁽¹⁾ Werte in ppm relativ zu TMS.

Die abschließende Frage ist nun die Position der Lithiumatome in der Struktur. In Übereinstimmung mit Ergebnissen bekannter Strukturen von SCHLEYER und POPLÉ^[66] und den experimentellen Daten ist zu erwarten, dass zwei der Lithiumatome an zwei der chinoiden Doppelbindungen koordinieren. Eine solche Struktur wird auch in Kristallstrukturen von Stilben-Komplexen mit Lithium gefunden^[67]. Die beiden anderen Doppelbindungen müssen dabei unkoordiniert bleiben. Durch den geringen Hohlraum im Inneren kann aber eine solche Koordination nur von außen erfolgen. Aufgrund der Tatsache, dass Strukturen mit einem kleinen Dipolmoment stabiler sind, ist eine Koordination der gegenüberliegenden Doppelbindungen wahrscheinlich; diese

Tatsache bestätigen sowohl die Rechnungen als auch die experimentellen Ergebnisse. Die beiden anderen Lithiumatome müssen daher eine Koordination mit den aromatischen Ringen eingehen. Ausgehend von verschiedenen hochsymmetrischen Geometrien ergab sich, dass die Koordination im Inneren der Röhre erfolgen muss. Dies deckt sich mit früheren Ergebnissen der Röntgenstruktur des 1:2-Komplexes von Tetramer mit Silber(I)triflat^[38]. Auch dort wurde eine Koordination der Silberatome mit den aromatischen Ringen beobachtet, wobei die Silberatome im Inneren der Röhre lagen. Diese Ergebnisse können auch durch ⁷Li-NMR bestätigt werden: Es werden zwei unterschiedliche Lithiumsignale gefunden, ein Signal bei $\delta = -3.6$ ppm sowie ein etwas breiteres Signal bei $\delta = +0.2$ ppm (bei 220 K); solche verschieden koordinierte Komplexe sind auch literaturbekannt^[68]. Somit ergibt sich die Struktur des Tetraanions **37** wie in *Abbildung 17, 38* dargestellt, mit einem Abstand der beiden inneren Lithiumatome von 2.61 Å. Diese D_2 -Struktur deckt sich mit den experimentell beobachtete Ergebnissen; alle Strukturen, die entweder alle vier Lithiumatome innen oder außen koordiniert hatten, sind wesentlich instabiler als die vorausgesagte Struktur.

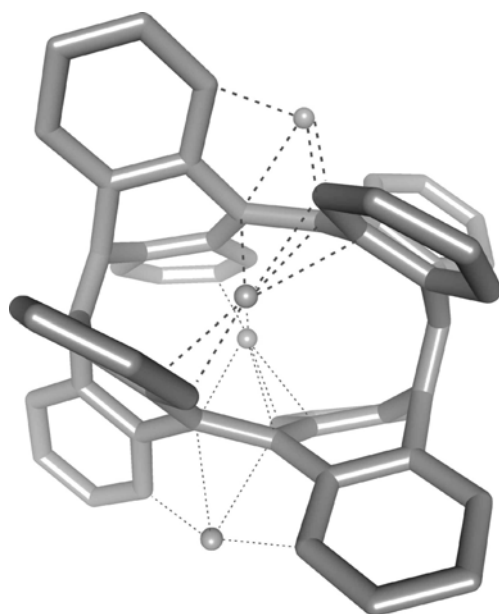


Abbildung 17. Struktur des Tetraanions **37** nach experimentellen und berechneten Daten.

Eine harmonische Frequenzanalyse identifizierte allerdings die D_2 -Struktur als Übergangszustand zweier degenerierter C_2 -symmetrischer Komplexe. Eine C_2 -Symmetrie würde aber im NMR-Spektrum 16 Protonen- und 28 Kohlenstoffsignale ergeben. Auch hier kann - ähnlich wie bei der Neutralstruktur des Tetramers **2** - ein schnelles Gleichgewicht zweier C_2 -Konformationen angenommen werden, die im zeitlichen Mittel auf der NMR-Zeitskala eine D_2 -Symmetrie ergeben. Allerdings wurde auch bei Tieftemperaturexperimenten bei 170 K keine Aufspaltung der Signale beobachtet, was für eine niedrige Energiebarriere der konformativen Bewegung spricht. Die Koordination der Lithiumatome sowie die berechneten ^{13}C -Verschiebungen sind nochmals anschaulich in *Abbildung 18* wiedergegeben.

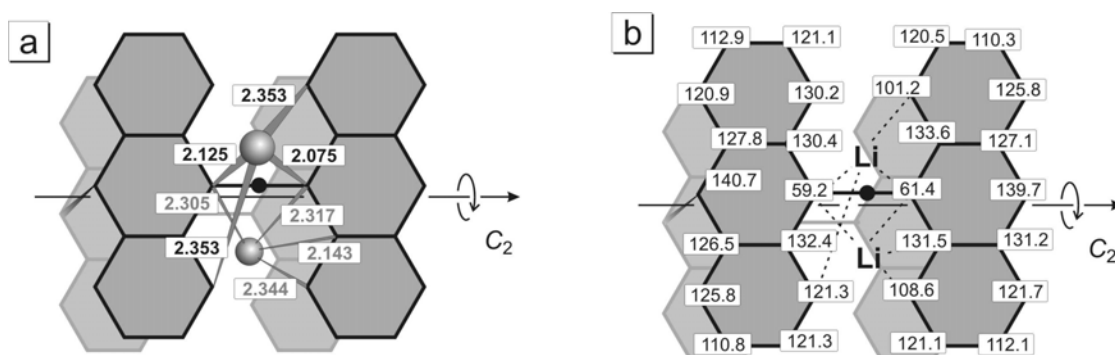


Abbildung 18. (a) Ausgewählte berechnete (DFT/GIAO - B3LYP/6-31G*) Li-C-Bindungslängen (< 2.4 Å); (b) berechnete ^{13}C -Verschiebungen des Tetraanions **37** in C_2 -Symmetrie. Die konformative Bewegung der Struktur führt zu einem virtuellen Inversionszentrum (schwarzer Punkt).

3.3 Löslichkeitsverhalten und Analytik des Tetramers 2

Bevor mit der Untersuchung der Reaktionen von Tetramer **2** begonnen werden konnte, musste die Analytik optimiert werden. Die Massenspektren sind relativ einfach, da das Grundgerüst sowohl des Tetradehydrodianthracens **1** als auch des Tetramers **2** sehr stabil ist. Normale EI-Messungen zeigen beim Tetramer **2** nur den M^+ -Peak bei $m/z = 704$ sowie einen weiteren Peak bei $m/z = 352$, was wahrscheinlich kein Fragment, sondern ein M^{2+} -Peak ist. Die hohe Stabilität wird auch dadurch bestätigt, dass das Tetramer **2** bis $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ weder Schmelzverhalten noch Zersetzung zeigt.

Schwieriger gestaltet sich die Situation dagegen bei der NMR-Analytik; das Problem liegt hier im Löslichkeitsverhalten des Tetramers. Untersuchungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln haben gezeigt, dass das Tetramer **2** nur in Dichlormethan und in Tetrahydrofuran mit ca. 1 mg/mL einigermaßen gut löslich ist. In dem meist für NMR-Experimente benutzen Lösungsmittel Chloroform ist die Löslichkeit mit 0.2 mg/mL vergleichsweise gering. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, kann ein zusätzliches Cosolvens eingesetzt werden. Um keine störenden Lösungsmittelpeaks im NMR zu haben, ist Schwefelkohlenstoff als Cosolvens sehr gut geeignet (Löslichkeit in reinem Schwefelkohlenstoff: 2.3 mg/mL). Spektren von Tetramer **2** oder Kammerphan **32** wurden in Mischungen dieser beiden Lösungsmittel aufgenommen^[38]. Als Alternative wurde aber in der Literatur ein etwas "exotisches" Lösungsmittel gefunden: Arsentrichlorid oder auch Antimontrichlorid^[69]. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei einer Mischung aus Arsentrichlorid mit *d*-Chloroform eine wesentlich höhere Löslichkeit bei zu vernachlässigenden NMR-Verschiebungen erreicht werden kann^[70]. Die erhöhte Löslichkeit in Arsentrichlorid ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass eine Komplexbildung zwischen Aromat und lewissaurem Arsentrichlorid stattfindet. Die Löslichkeit von Tetramer **2** in Arsentrichlorid wurde mit 8.8 mg/mL bestimmt, was mit Abstand der beste erreichte Wert ist (Tabelle 3, 5, 6). Durch die Verwendung eines Gemisches aus Arsentrichlorid und *d*-Dichlormethan können sehr saubere NMR-Spektren erhalten werden, zumal die Lösungsmittelpeaks

von Dichlormethan in einem Bereich liegen, wo keine Signale von möglichen Produkten zu erwarten sind. Kritisch bei der Verwendung dieses Lösungsmittels ist eine hohe Toxizität. Die Proben können nach der Messung problemlos durch Zugabe von Wasser und anschließende Phasentrennung recycelt werden. Allerdings hat sich bei den Versuchen gezeigt, dass durch den lewissauren Charakter nach einiger Zeit Umlagerungen oder Reaktionen eintreten können. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da Umlagerungen von polyaromatischen Verbindungen mit Lewissäuren (z. B. Aluminiumchlorid) schon lange bekannt sind^[71].

Tabelle 3. Experimentell bestimmte Löslichkeit des Tetramers **2** in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
Wasser	<i>nicht nachweisbar</i>	Benzotrifluorid	0.375 mg/mL
Methanol	< 0.030 mg/mL	Toluol	0.665 mg/mL
Pentan	0.045 mg/mL	Tetrahydrofuran	1.035 mg/mL
Aceton	0.060 mg/mL	Dichlormethan	1.145 mg/mL
Acetonitril	0.075 mg/mL	Schwefelkohlenstoff	2.800 mg/mL
Chloroform	0.225 mg/mL	Arsenrichlorid	8.800 mg/mL

Das Löslichkeitsverhalten ist ein entscheidender Punkt in der wohl wichtigsten Analyse- und Trennmethode, der High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Bisher war eine schnelle und genaue Produktaufklärung mit den vorhandenen Mitteln (NMR bzw. Dünnschichtchromatographie) nahezu aussichtslos. Erst der Einsatz der HPLC, gekoppelt mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD), lässt eine schnelle Analyse des Rohprodukts zu. Da aber bisher keine Versuche zur Analytik mit Hilfe der HPLC gemacht wurden, musste auch hier zunächst eine Optimierung erfolgen.

Als stationäre Phase werden bei der klassischen analytischen HPLC im Bereich Aromatenchemie fast ausschließlich Reversed-Phase-Kieselgele (RP) eingesetzt, meist in Form von C₁₈-Ketten (RP-18), C₈-Ketten (RP-8) oder spezielle Phasen wie zum Beispiel modifizierte Kieselgele mit Phenyl-Endgruppen (RP-Ph)^[72]. Aufgrund der

unpolaren Endgruppen werden als mobile Phase Laufmittel wie Methanol, Acetonitril und Wasser bzw. entsprechende Gemische eingesetzt. Damit wird diese Methode für unsere Anwendungen zu einem Problem: In diesen Lösungsmitteln sind sowohl Tetradehydrodianthracen **1** als auch Tetramer **2** nahezu unlöslich. Selbst mit empfindlichen Detektionsmethoden wie dem DAD erhält man keine Signale. Wird Dichlormethan oder Tetrahydrofuran als Lösevermittler eingesetzt, ist zwar eine Detektion problemlos möglich, aber es kann keine Trennung der Substanzen mehr erreicht werden.

Die nächste Alternative ist die schon bei den Nanotubes eingesetzte Ausschluss-Chromatographie (SEC) oder auch Gelpermeationschromatographie (GPC). Hier erfolgt die Trennung nicht über adsorptive Wechselwirkungen mit der stationären Phase, sondern es erfolgt eine Größenseparation durch Einlagerungen in die entsprechend definierten Porenhohlräume. Hier kann als mobile Phase reines Dichlormethan oder Tetrahydrofuran eingesetzt werden, d. h. die bisherigen Löslichkeitsprobleme treten hier nicht auf. Versuche zeigten allerdings, dass selbst bei der kleinsten kommerziell verfügbaren Porengröße (50 Å) nur eine geringe Trennleistung zwischen Tetradehydrodianthracen **1** und Tetramer **2** beobachtet werden kann. Somit war auch diese Methode nicht geeignet als Standardanalytik, ist aber im Hinblick auf größere Moleküle eventuell eine Alternative, vor allem in Kombination mit einer möglichen cyclischen Säulenschaltung¹, die auch in der Technik angewandt wird^[73].

Damit bleibt nur noch eine Möglichkeit für die Trennung durch HPLC offen: Als stationäre Phase muss die Kieselgel-Normalphase (Si 60) verwendet werden. Mit einer mobilen Phase von Heptan:Dichlormethan in unterschiedlichen Verhältnissen kann eine gute Trennleistung bei sehr guter Detektion erreicht werden (*Abbildung 19*). Durch Variation der mobilen Phase können auch stärker polare Produkte getrennt und analysiert werden.

¹ Bei der cyclischen Säulenschaltung wird durch ein Umschaltventil die mobile Phase mehrmals über die Säule geführt, was einer theoretischen Säulenverlängerung entspricht.

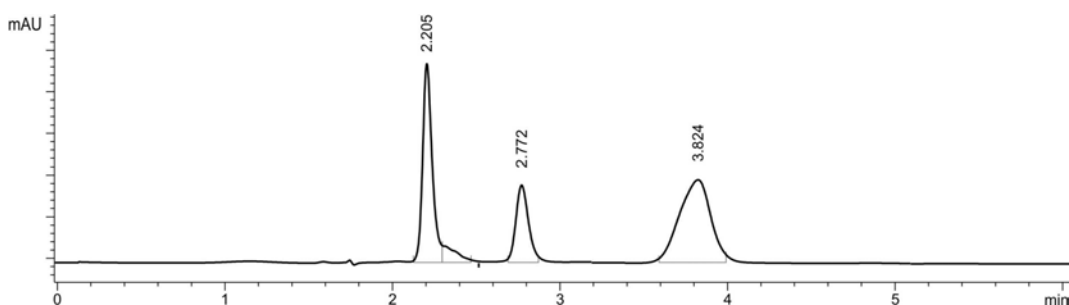


Abbildung 19. HPLC (Si_{60} ; Heptan:Dichlormethan = 60:40; 254 nm) eines Gemisches aus Tetradehydrodianthracen **1** (2.205 min), Kammerphan **32** (2.772 min) und Tetramer **2** (3.824 min).

Durch die Optimierung der Trennleistung der HPLC ist es jetzt möglich, eine schnelle und genauere Analytik der Produkte zu erhalten. Der dabei eingesetzte DAD liefert zudem UV-Spektren, die Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Produkte ermöglichen. Auffällig ist, dass alle ringoffenen Produkte wie beispielsweise Anthracen **4** oder Bianthryl **34** - im Vergleich zu den geschlossenen Produkten wie Tetradehydrodianthracen **1** oder Tetramer **2** - charakteristische UV-Banden haben. Alle zeigen neben der relativ starken β -Bande zwischen 250-280 nm die charakteristischen p -Banden im Bereich von 300-400 nm, die eine Feinstruktur aufweisen^[74]. Je mehr Anthracenringe miteinander verknüpft sind, um so stärker ist die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Banden. Eine Unterscheidung der Oligomeren ist so relativ gut möglich.

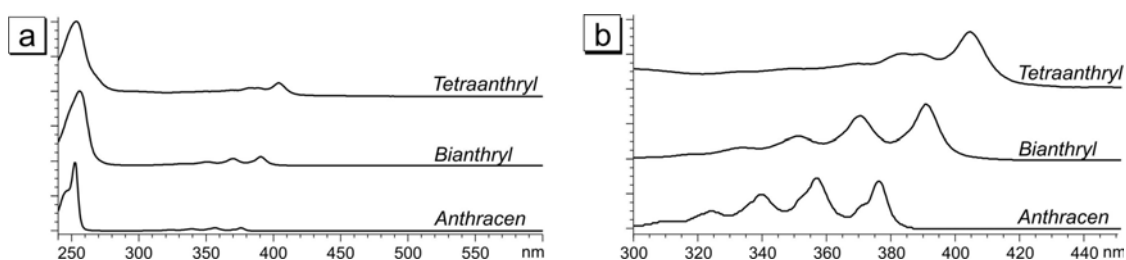
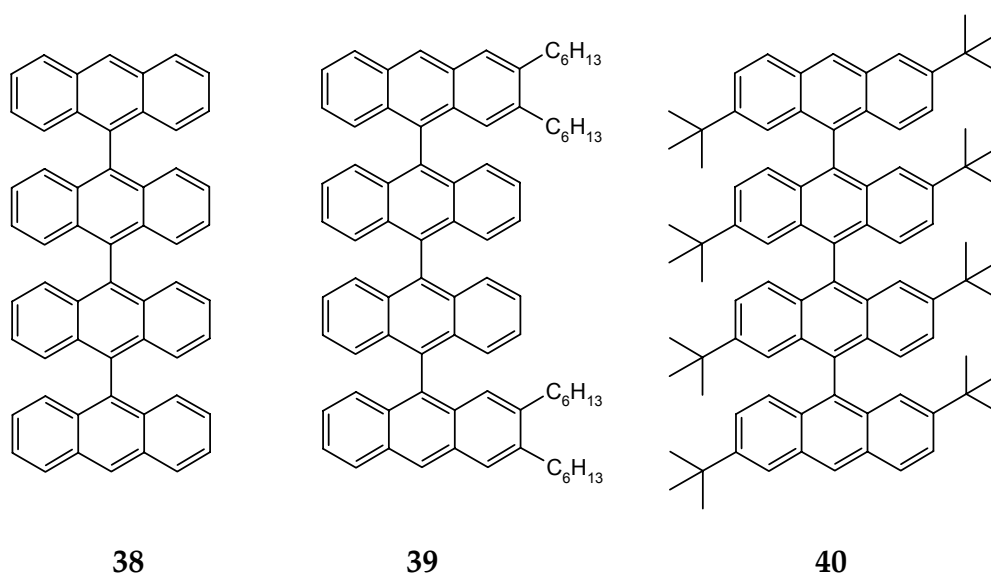


Abbildung 20. Vergleich der qualitativen UV-Spektren von Anthracen **4**, Bianthryl **34** und Tetraanthryl **38**: (a) Bereich von 240 nm bis 600 nm (Gesamtspektren); (b) vergrößerter Bereich der p -Banden.

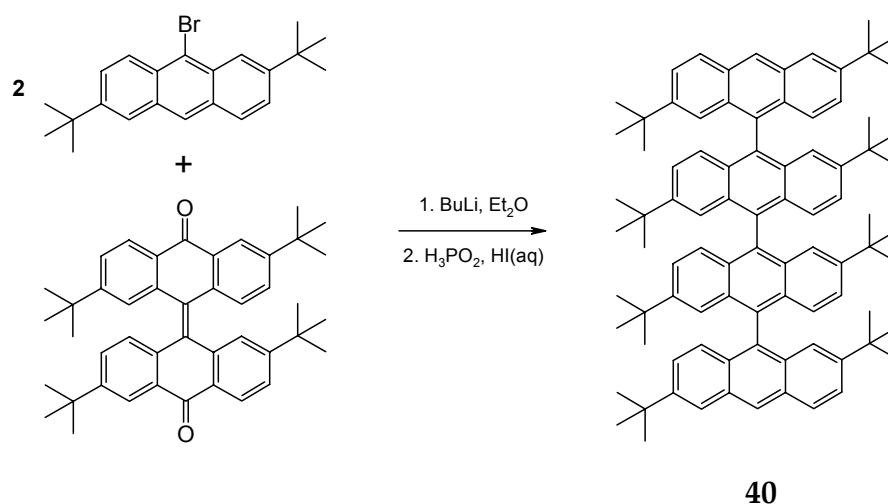
Gerade in Hinblick auf die späteren Pyrolyseversuche scheint es sinnvoll, sich auch das entsprechende ringoffene Tetramer, das Tetraanthryl **38**, genauer zu charakterisieren. Allerdings wurde dieses Stammsystem bisher noch nicht synthetisiert; es sind nur zwei unterschiedlich substituierte Tetraanthryle **39** und **40** bekannt, beide aus der Arbeitsgruppe MÜLLEN^[75]. In Hinblick auf die Analytik ist es hilfreich, Syntheseveruche durchzuführen, um das entsprechende Stammsystem zu erhalten.



Schema 16. Das bisher unbekannte Stammsystem des Tetraanthryl **38** sowie die bekannten substituierten Tetraanthryle **39** und **40** aus der Arbeitsgruppe von MÜLLEN.

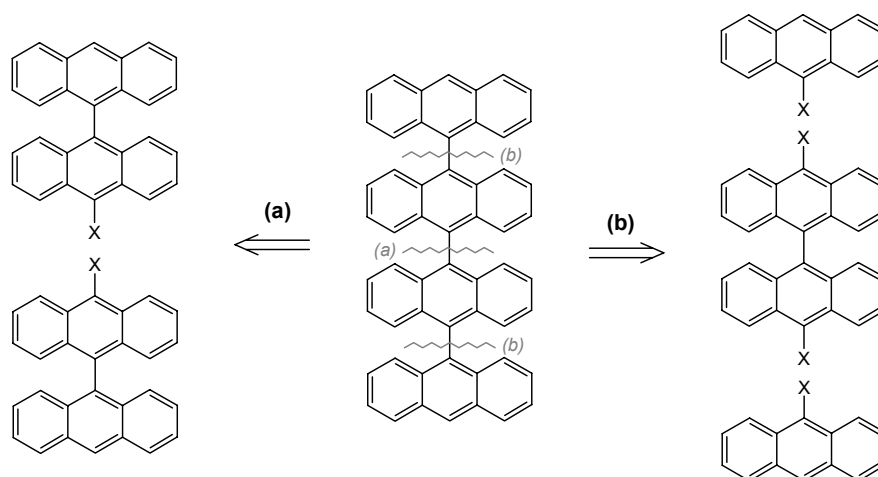
3.4 Syntheseversuche zur Darstellung des Tetraanthryls 38

Es ist zunächst naheliegend, die Synthesemethode der substituierten Tetraanthryle **39** und **40** auf das Stammsystem anzuwenden: Kupplung eines Bianthron mit einem Anthracenderivat und anschließender Aromatisierung mit Iodwasserstoffsäure/Unterphosphoriger Säure (Schema 17)^[76]. Allerdings war zu erwarten, dass es wegen Löslichkeitsproblemen zu Schwierigkeiten in der Synthese des Stammsystems kommen würde. MÜLLEN et al. umgehen die Löslichkeitsprobleme durch *tert*-Butyl- bzw. Hexylsubstituenten. Wie leider zu erwarten, konnte die Synthese aber nicht auf das Stammsystem übertragen werden. Deshalb mussten andere Synthesewege gefunden werden.



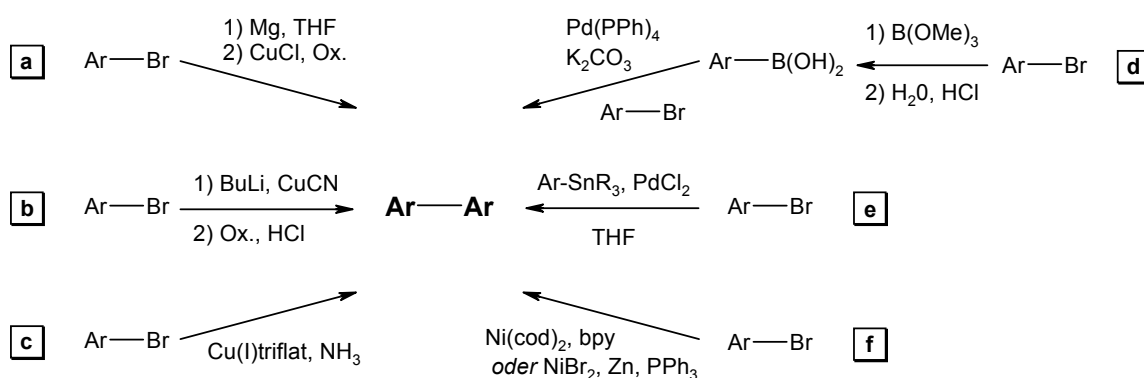
Schema 17. Synthesemethode nach MÜLLEN zur Darstellung der substituierten Tetraanthryle.

Wenn man das Tetraanthryl retrosynthetisch betrachtet, drängen sich Aryl-Aryl-Kupplungsreaktionen als logische Schlüsselschritte auf. Dabei sind zwei mögliche Reaktionswege denkbar: Der erste retrosynthetische Ansatz geht von der Spaltung der mittleren Bindung aus, so dass zwei identische Bianthryleinheiten erhalten werden. Die andere Variante trennt jeweils die äußeren Anthryl-Gruppen ab, wobei zwei Anthraceneinheiten sowie eine Bianthryleinheit erhalten werden (Schema 18). Da der erste Weg aufgrund zweier identischer Edukte retrosynthetisch sinnvoller erscheint,



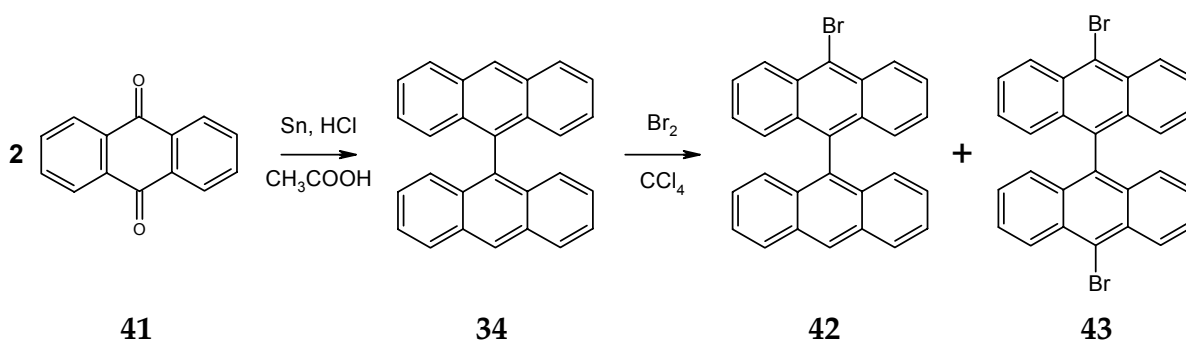
Schema 18. Retrosynthese zur Darstellung von Tetraanthryl **38**: (a) symmetrische Trennung; (b) asymmetrische Trennung der Aryl-Aryl-Bindungen.

wurde zunächst dieser Weg eingeschlagen. Als mögliche Kupplungsreaktionen können entweder die SUZUKI-Reaktion^[77], GILMAN-Kupplung^[78], STILLE-Kupplung^[79], ULLMANN-Kupplung^[80], oxidative GRIGNARD-Kupplung^[81], Einsatz des NORMANT-Reagenz^[82] oder Kupplung unter Ni(0)-Katalyse^[83] dienen (Schema 19). Alle diese Reaktionen gehen von halogenierten Aryleinheiten aus; somit war der erste Schritt der Synthese die Darstellung von substituierten Bianthrylen.



Schema 19. Verschiedene Kupplungsreaktionen zur Aryl-Aryl-Kupplung: (a) oxidative GRIGNARD-Kupplung; (b) GILMAN-Kupplung; (c) ULLMANN-Kupplung; (d) SUZUKI-Kupplung; (e) STILLE-Kupplung; (f) Kupplung durch Nickel-Katalyse.

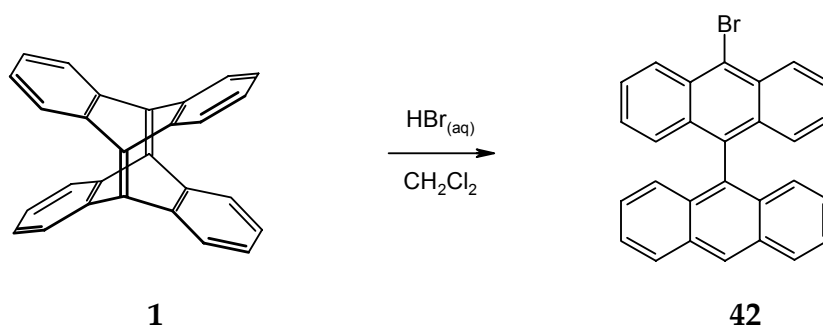
Bianthryl **34** kann auf verschiedene Weise synthetisiert werden^[84]. Ausgehend von Bromanthracen **5** kann durch Kupplungsreaktionen Bianthryl **34** erhalten werden. Problematisch ist dabei allerdings, dass eventuell nicht umgesetztes Bromanthracen **5** und als Nebenprodukt erhaltenes Anthracen **4** nur sehr schwer von Bianthryl **34** abgetrennt werden kann. Deshalb ist es sinnvoller, ausgehend von Anthrachinon **41**, über reduktive Kupplung Bianthryl herzustellen^[85]. Dabei wird zwar auch Anthracen als Nebenprodukt gebildet, allerdings nicht wie bei den Kupplungen in größeren Mengen. Das eigentliche Problem ergibt sich aber bei der Bromierung von Bianthryl **34**. Soll selektiv Brombianthryl **42** erhalten werden, ist die Steuerung der Synthese äußerst schwierig. Eigene Versuche, Bianthryl **34** mit der NBS-Bromierung selektiv zu Brombianthryl **42** umzusetzen, scheiterten. Bei der Bromierung mit Brom hingegen kann nur schwer auf der Stufe von Brombianthryl gequenchet werden, da das entstehende Brombianthryl **42** aufgrund etwas besserer Löslichkeit und Reaktivität fast sofort zu Dibrombianthryl **43** weiterreagiert (*Schema 20*)^[86]. Die anschließende Trennung von Bianthryl **34**, Brombianthryl **42** und Dibrombianthryl **43** ist auch mit präparativer HPLC nur sehr schwer zu erreichen.



Schema 20. Darstellung von Bianthryl **34** ausgehend von Anthrachinon **41** sowie anschließende Bromierung zu dem Gemisch aus Brombianthryl **42** und Dibrombianthryl **43**.

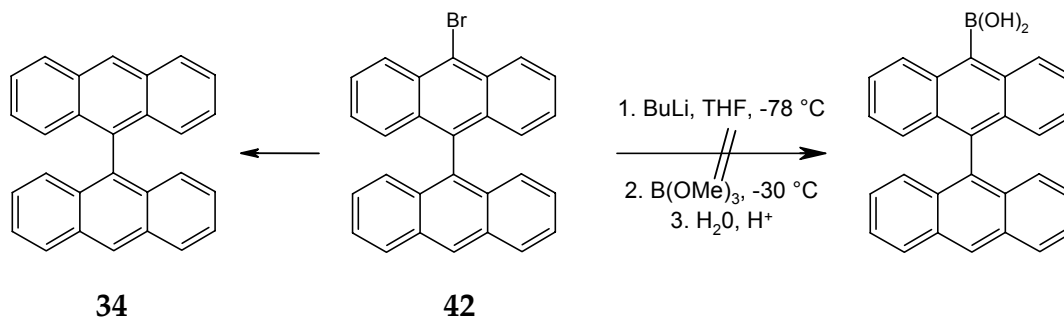
Es gibt allerdings eine Alternative, selektiv und in sehr guten Ausbeuten Brombianthryl zu synthetisieren: Ausgangsprodukt ist dabei das schon bekannte Tetrahydrodianthracen **1**, das durch Umsetzung mit Bromwasserstoff in Dichlormethan

als Lösungsmittel quantitativ zu Brombianthryl **42** umgesetzt werden kann^[37]. Zwar verläuft dieser Syntheseweg über acht Stufen aus Anthracen über Tetradehydrodianthracen **1**; da letzteres aber dennoch in Grammmengen vorhanden ist, war dies der schnellste Weg, Brombianthryl **42** in reiner Form darzustellen (Schema 21).



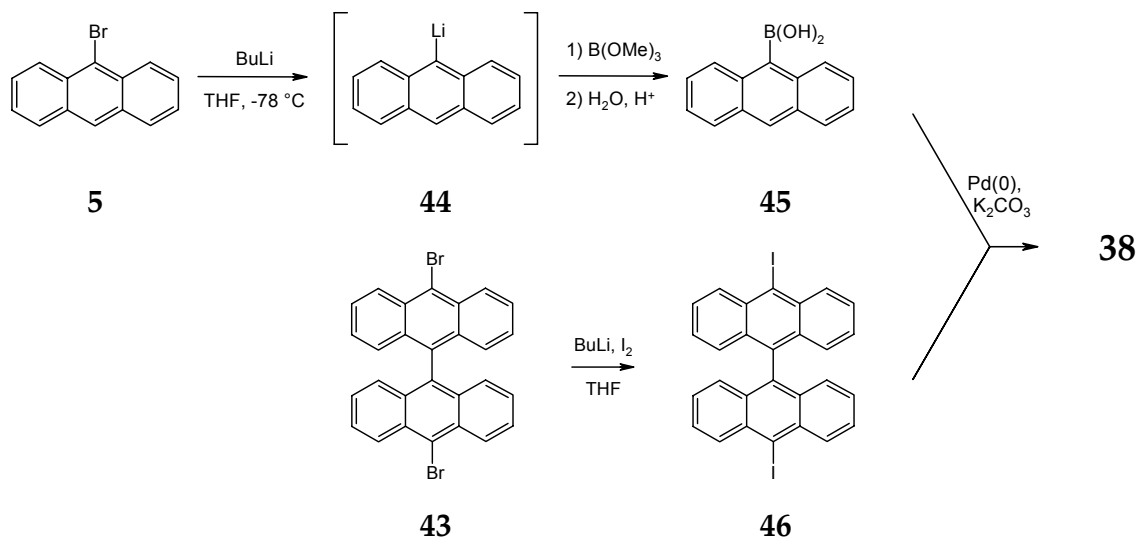
Schema 21. Darstellung Brombianthryl **42** ausgehend von Tetradehydrodianthracen **1**.

Die ausgehend von Brombianthryl **42** durchgeführten Kupplungsreaktionen führen leider nicht zum gewünschten Produkt Tetraanthryl **38**. In allen Fällen kann nur die Reduktion zu Bianthryl beobachtet werden; als Beispielreaktion ist die erste Stufe der SUZUKI-Reaktion aufgeführt (Schema 22). Grund dafür sind entweder schon angesprochenen Löslichkeitsprobleme oder die Reaktivität der als Zwischenprodukte gebildeten metallorganischen Aryle ist zu gering, um eine weitere Reaktion einzugehen. Auch sterische Probleme können nicht ausgeschlossen werden.



Schema 22. Geplante Reaktion und erhaltene Nebenreaktion von Brombianthryl **42** unter SUZUKI-Bedingungen.

Da diese Synthesestrategie nicht zum Erfolg führt, muss auf die zweite retrosynthetische Variante zurückgegriffen werden. Die SUZUKI-Kupplung scheint ein erfolgsversprechender Weg, da ähnliche aromatische Systeme mit dieser Kupplungsmethode synthetisiert wurden^[86]. Die erste Stufe, eine Umsetzung von Bromanthracen **5** zu 9-Lithioanthracen **44** und anschließender Umsetzung mit Trimethylborat zu der entsprechenden Boronsäure **45**, war bekannt^[87]. Da die bisherigen Versuche es nahelegen, dass Dibrombianthryl **43** nicht reaktiv genug ist, wurde die Bromverbindung analog einer Literaturvorschrift in die Iodverbindung **46** überführt^[86]. Die durchgeführten Kupplungsexperimente zeigen zwar, dass laut HPLC vermutlich eine geringe Menge Tetraanthryl entstanden ist, aber die Ausbeute ist zu gering für eine Isolierung (Abbildung 21). Auch hier dominieren die entsprechende Nebenreaktion zu Anthracen **4** und Bianthryl **34**. Eine direkte Umsetzung von 9-Lithioanthracen **44** mit Diiodbianthryl liefert ähnlich Ergebnisse. All diese Versuche zeigen, dass eine Synthese des Tetraanthryl-Stammsystems nicht trivial ist. Auf weitere Kupplungsversuche wurde deshalb verzichtet.



Schema 23. Synthesestrategie zur Darstellung von Tetraanthryl **38** über die SUZUKI-Reaktion.

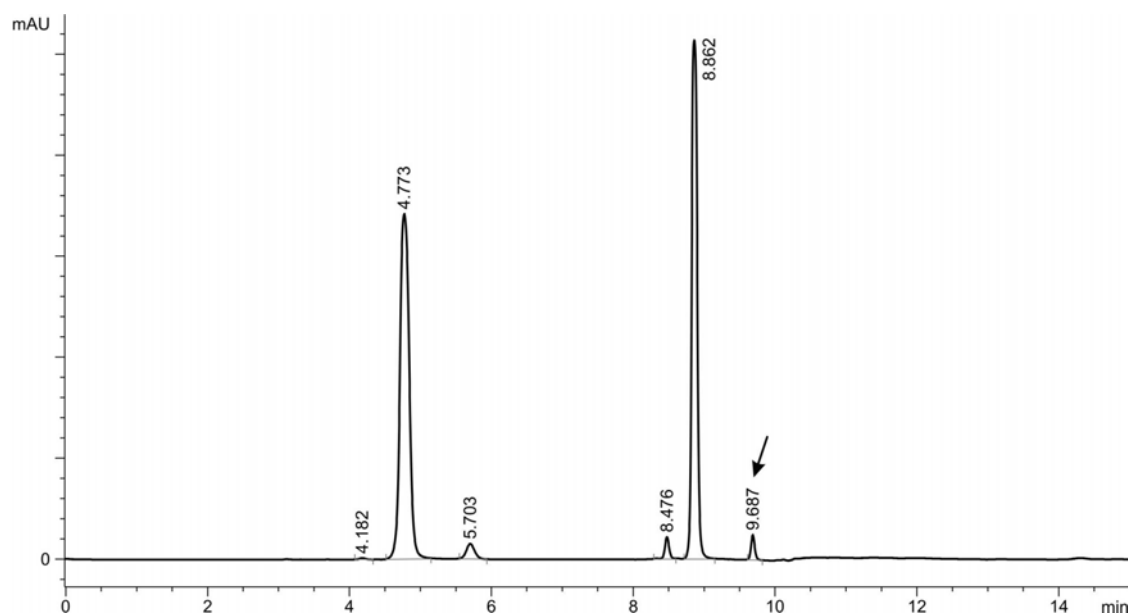


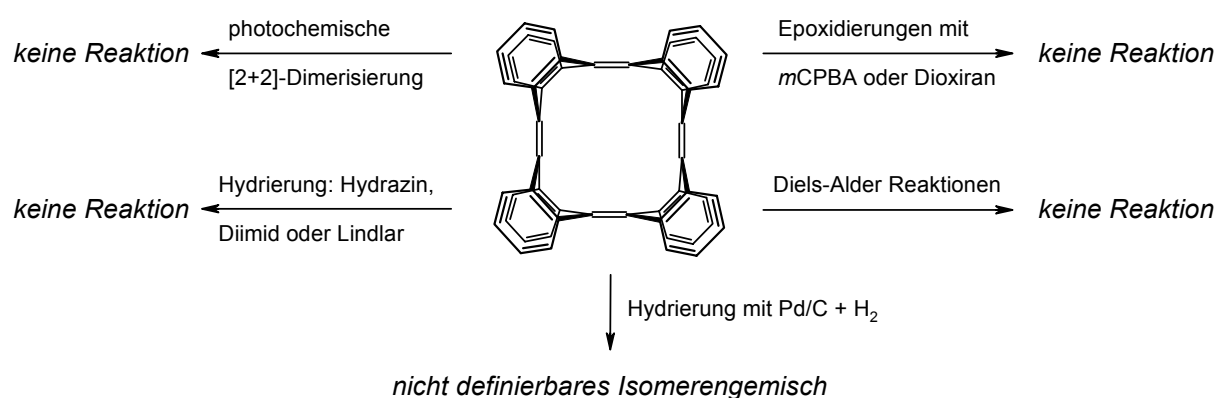
Abbildung 21. HPLC der SUZUKI-Reaktion: Anthracen **4** (4.773 min) und Bianthryl **34** (8.862 min) als Hauptprodukte sowie in geringen Mengen mögliches Tetraanthryl **38** bei 9.687 min.

3.5 Additionsreaktionen an die Doppelbindungen des Tetramers **2**

Bevor man Reaktionen an den äußeren aromatischen Ringen durchführt, ist es naheliegend, die Reaktivität der chinoiden Doppelbindungen zu untersuchen. Im Vergleich zum Tetradehydrodianthracen **1** sollten die Doppelbindungen aufgrund der sterischen Abschirmung und der kaum noch vorhandenen Pyramidalisierung weniger reaktiv sein.

Diese Vermutung konnte auch bestätigt werden: Reaktionen, die annähernd quantitativ mit Tetradehydrodianthracen **1** ablaufen, zeigten keinerlei Umsetzung mit Tetramer **2** als Edukt. Epoxidierungsversuche mit *m*-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) oder auch Dioxiran^[88] führen selbst in Chloroform unter Rückfluss nicht zur Bildung von Epoxiden. Auch DIELS-ALDER-Reaktionen mit Pyridazin liefern keine Ergebnisse, ebensowenig konnten photochemische [2+2]-Cycloadditionen zu dem als Syntheseziel hochinteressanten Octamer beobachtet werden, auch nicht unter Zusatz von

Katalysatoren wie Kupfer(I)triflat^[89]. Auch gegen Hydrierungen mit Diimid^[90] bzw. Hydrazin/Wasserstoffperoxid^[91] oder mit LINDLAR-Katalysator ist Tetramer **2** vollständig inert. Erst Hydrierung mit Pd/C (10 %) unter Wasserstoffatmosphäre zeigt eine Umsetzung, die aber zu einem nicht näher charakterisierbaren Produktgemisch führt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da angenommen werden muss, dass unter diesen Bedingungen auch die Aromaten eventuell hydriert werden können und damit eine Vielzahl verschiedener Isomere entstehen kann.



Schema 24. Versuchte Reaktionen an den Doppelbindungen des Tetramers **2**.

All diese Reaktionen lassen den Schluss zu, dass die chinoiden Doppelbindungen vermutlich wegen Hyperstabilität^[92] relativ unreaktiv sind. Das hat zwar den Nachteil, dass interessante Reaktionen wie z. B. Metathese zu größeren Ringsystemen nicht durchgeführt werden können. Der Vorteil ist allerdings, dass im Gegensatz zum Tetra-dehydrodianthracen **1** Reaktionen an den aromatischen Ringen möglich sind, die die Dehydrocyclisierung erleichtern können.

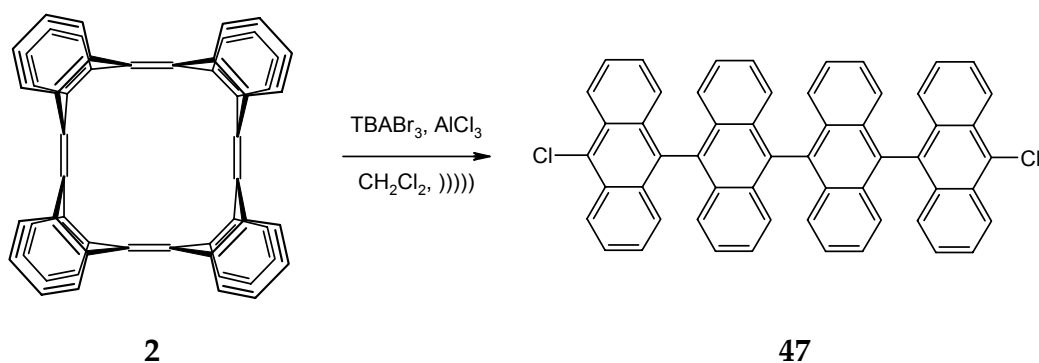
3.6 Bromierung Tetramer

Als erste Reaktion sollte eine Bromierung des Tetramers **2** durchgeführt werden. Ziel war es, eine Vorstufe für Dehydrocyclisierungsversuche zu erhalten (*Kapitel 4*). Wegen der Nähe der Aromaten zueinander und die sterische Abschirmung der *ortho*-Wasserstoffatome kann davon ausgegangen werden, dass maximal acht Substitutionen mit Brom erfolgen sollten. Zunächst wurde die Umsetzung mit Brom ohne Katalysator untersucht. Es konnte keinerlei Umsetzung, weder an den Doppelbindungen noch an den Aromaten, beobachtet werden. Auch bei höheren Temperaturen (bis 140 °C) trat keine Reaktion ein.

Ein häufig verwendeter Katalysator bei Bromierungen von Aromaten ist einfaches Eisenpulver, das sich *in situ* zu Eisen(III)bromid umsetzt^[93]. Unter diesen Bedingungen erfolgt zwar eine Reaktion des Tetramers, aber es wird ein Produktgemisch erhalten, das nicht aufgetrennt werden kann. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen eindeutig, dass eine mehrfache Bromierung erfolgt ist, und die Analytik mit Hilfe der HPLC zeigt viele nicht trennbare Produkte, deren UV-Spektren auf offene Produkte hinweisen. Daher muss davon ausgegangen werden, dass unter diesen Bedingungen wider Erwarten doch die Doppelbindung angegriffen wird und es zu einer Ringöffnung kommt. Vermutlich erfolgt anschließend weitere Bromierungen dieser offenen Produkte, die zu einem nicht trennbaren Produktgemisch führen. Auch der Einsatz anderer Lewis-Katalysatoren wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid oder Quecksilberoxid/Schwefelsäure^[94] bzw. unterschiedlicher Lösungsmittel führt zu vergleichbaren Ergebnissen.

Eine alternative Bromierungsmethode ist die Umsetzung mit NBS, die schon für die Bromantracen-Synthese erfolgreich eingesetzt wurde^[95]. Wie aber zu erwarten war, konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden. Auch die Oxybromierung, entweder mit Brom oder einer Mischung aus Tetrabutylammoniumbromid/Bromwasserstoffsäure als Bromquelle und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel^[96]

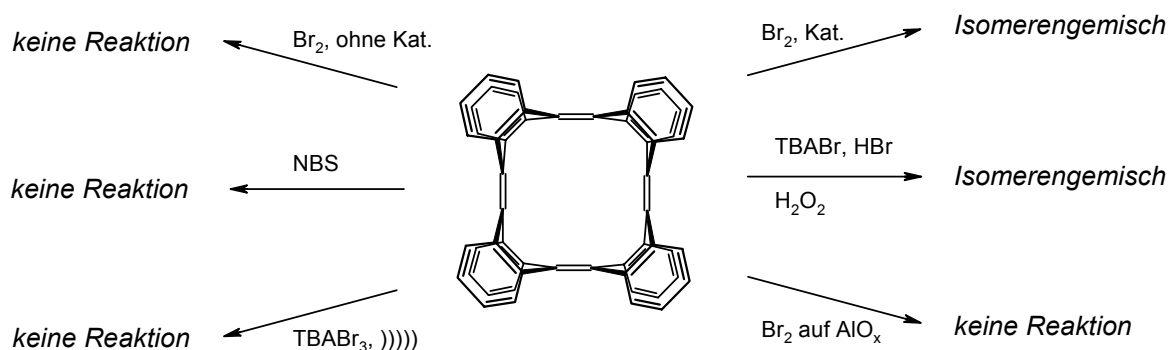
lieferte kein Produkt. Ebenfalls eingesetzt wurde Tetrabutylammoniumtribromid (TBABr₃) als Bromierungsreagenz^[97], welches gut dosiert werden kann und in der Literatur als sehr selektiv beschrieben wird. Doch auch hier kann zunächst keine Umsetzung beobachtet werden, auch nicht durch Reaktion im Ultraschallbad^[98]. Wird etwas Aluminiumchlorid zugegeben, kann ein Produkt in geringen Mengen isoliert werden, dass massenspektrometrisch als C₅₆H₃₂Cl₂ identifiziert wurde. Untersuchungen mit der HPLC legen die Vermutung nahe, dass es sich um ein ringoffenes Produkt handelt, möglicherweise das Dichlortetraanthryl **47** (Schema 25). Leider ist dieses Produkt nahezu unlöslich in allen Lösungsmitteln und polymerisiert in dem NMR-Lösungsmittel AsCl₃/CD₂Cl₂, so dass kein NMR Spektrum von diesem Produkt erhalten werden konnte.



Schema 25. Versuchte Bromierung des Tetramers **2** zu dem möglichen Dichlortetraanthryl **47**.

Als letzter Versuch wurde eine Methode eingesetzt, bei der selektive Ringbromierung an der Oberfläche von Aluminiumoxid stattfinden soll^[99]. Dazu wird sowohl Brom als auch die aromatische Substanz adsorptiv an Aluminiumoxid (neutral) gebunden und beide Feststoffe miteinander unter Rühren vermischt. Im vorliegenden Fall konnte keinerlei Reaktion nachgewiesen werden. Allerdings konnte auch die in der Literatur beschriebene Synthese mit Toluol nicht reproduziert werden. Da die Reaktionszeiten mit einer Minute relativ kurz sind, muss davon ausgegangen werden, dass es zu einer Diffusion von Brom kommt, die die Reaktion erst ermöglicht. Auffällig

ist, dass alle in der Literatur eingesetzten Aromaten flüssig sind und somit einen entsprechenden Dampfdruck besitzen, der eine zusätzliche Diffusion des Aromaten nahelegt. Unter diesen Bedingungen sind Mehrfachbromierungen unwahrscheinlich und damit die Reaktion auch relativ selektiv. Bei nicht flüchtigen aromatischen Verbindungen kann davon ausgegangen werden, dass es unter diesen Reaktionsbedingungen zu keiner Reaktion kommt. Alle durchgeführten Bromierungen sind nochmals anschaulich in *Schema 26* dargestellt.

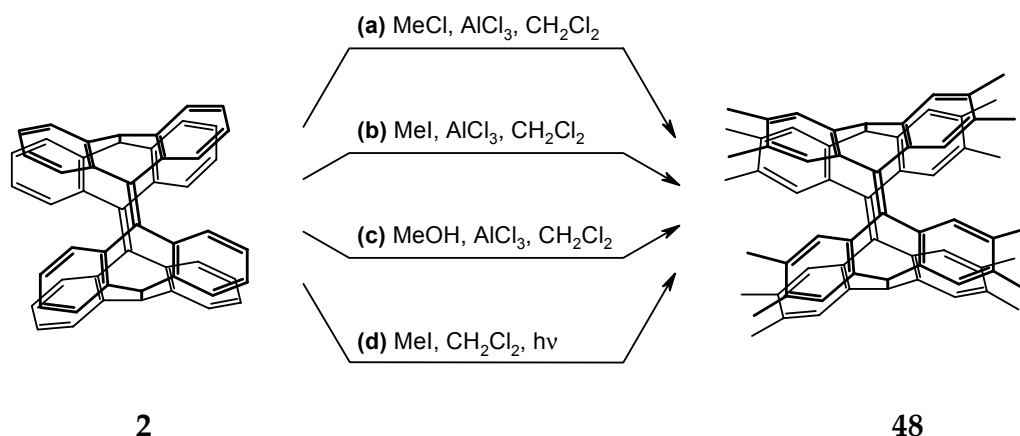


Schema 26. Übersicht der durchgeführten Bromierungsreaktionen mit dem Tetramer 2.

3.7 FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung des Tetramers 2

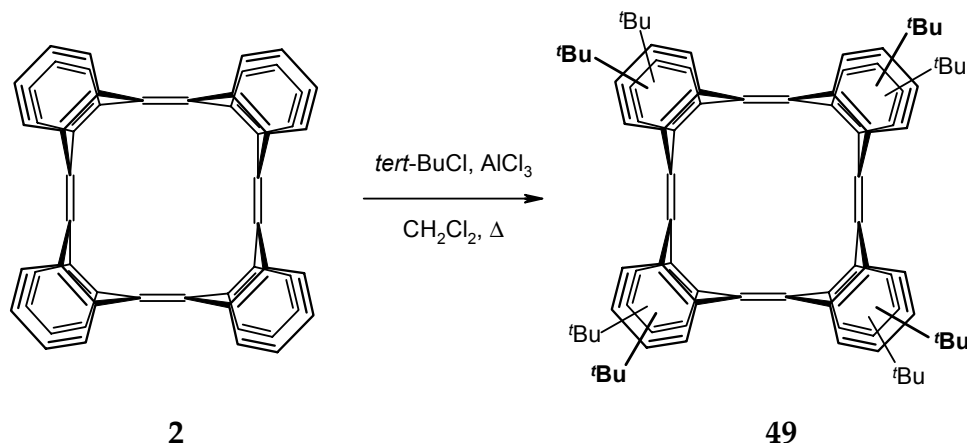
Eine weitere Möglichkeit zur Funktionalisierung des Tetramers 2 ist die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung^[100]. Auch hier ist zu erwarten, dass Trennprobleme mit Isomerengemischen auftreten. Es erscheint deshalb sinnvoll, zunächst entweder Methylhalogenide oder *tert*-Butylhalogenide als Reaktionspartner im Überschuss einzusetzen. Die Methylgruppe sollte klein genug sein, dass bis zu sechzehn Gruppen an den Aromaten substituiert werden. Die *tert*-Butylgruppe ist dagegen so voluminös, dass genau wie bei der Bromierung davon ausgegangen werden kann, dass aufgrund sterischer Hinderung maximal acht Substitutionen eingegangen werden können.

Versuche, eine Methylierung mit Methylchlorid oder Methyljodid (Aluminiumchlorid als Katalysator) zu erreichen, führte zu einem nicht weiter trennbaren Isomerengemisch; Hexadecamethyltetramer **48** konnte nicht isoliert werden. Alternative Methylierungsreaktionen wie Methylierung mit Methanol und Aluminiumchlorid^[101] sowie eine photochemische Reaktion mit Methyljodid^[102] führten ebenfalls nicht zum Ziel. Bei der photochemischen Umsetzung wird Methyljodid radikalisch gespalten und es tritt ein Radikalkettenmechanismus ein, wobei in der Literatur bei Toluol als Ausgangsmaterial keinerlei Seitenkettenmethylierung beobachtet wird. Die Ausbeuten variieren mit der Wahl des Lösungsmittels, und der Aromat muss immer im leichten Überschuss (oder direkt als Lösungsmittel) eingesetzt werden. Beides ist im vorliegenden System schwierig zu realisieren; es wurden nicht näher charakterisierbare Produktgemische erhalten.



Schema 27. Methylierungsversuche zur Darstellung eines Hexadecylmethyltetramers **48**.

Im Gegensatz dazu verläuft eine *tert*-Butylierung mit Aluminiumchlorid als Katalysator nahezu quantitativ. Durch einen großen Überschuss an *tert*-Butylchlorid wird nach einfacher Aufarbeitung ein Rohprodukt **49** erhalten, welches ausschließlich Isomere mit acht *tert*-Butylgruppen enthält. Nach einigen Versuchen konnte eine Trennung des Isomerengemisches durch HPLC auf normaler Kieselgelphase mit einem Lösungsmittelgemisch von Hexan:Dichlormethan = 95:5 erreicht werden (*Abbildung 22*). Die Trennung war allerdings nicht immer reproduzierbar.



Schema 28. FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung des Tetramers **2** zum Octa-*tert*-butyltetramer **49**.

Das Auftreten von mehr als zwei Peaks ist zunächst verwunderlich, da aufgrund sterischer Faktoren eigentlich nur zwei hochsymmetrische Isomere **49a** und **49b** erwartet wurden, in denen die *tert*-Butylgruppen einen maximalen Abstand voneinander einnehmen. Alle Fraktionen zeigen annähernd gleiche UV-Spektren, die nur einen geringen bathochromen Shift im Vergleich zum Tetramer **2** haben (Abbildung 22). Interessant sind vor allem die ersten beiden isolierten Isomere. Sie besitzen hochsymmetrische ^1H -NMR-Spektren mit nur vier Signalen sowie ^{13}C -NMR-Spektren mit sieben (erste Fraktion) bzw. acht Signalen (zweite Fraktion). Daraus lässt sich die D_4 - bzw. C_{4h} -Symmetrie der Isomere **49a** und **49b** ableiten. Ein NMR eines der nachfolgenden Isomere zeigt ein vollständig unsymmetrisches Produkt **49c**, das den vollen NMR-Signalsatz ergibt (Abbildung 24).

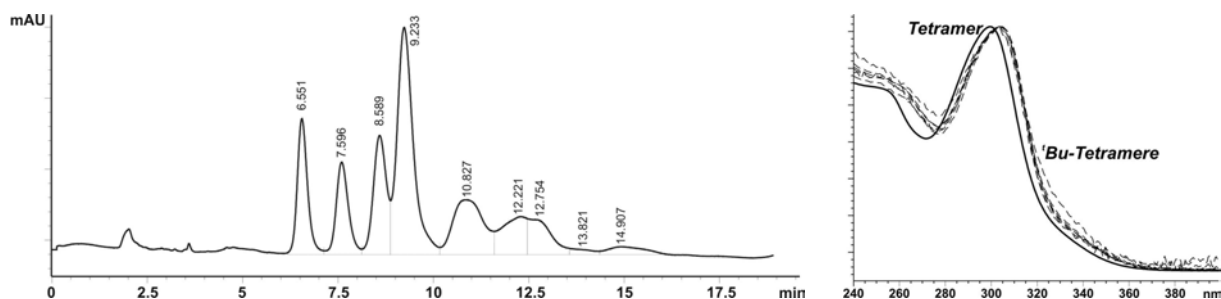


Abbildung 22. HPLC des Produktgemisches der *tert*-Butylierung sowie Vergleich der UV-Spektren der einzelnen Fraktionen mit dem UV-Spektrum des Tetramers.

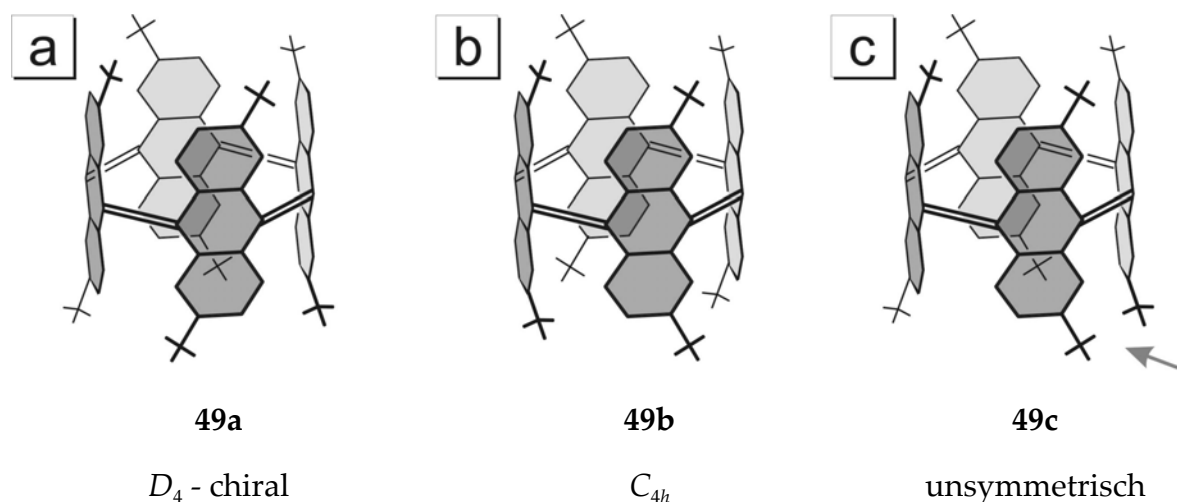


Abbildung 23. Verschiedene Isomere von Octa-*tert*-Butyltetramer **49**: (a) erste Fraktion **49a**; (b) zweite Fraktion **49a**; (c) dritte Fraktion mit unsymmetrischen Struktur **49c** (Pfeil).

Es konnten zwar Kristalle von allen drei Fraktionen erhalten werden, allerdings war es nicht möglich, eine zufriedenstellende Verfeinerung zu erreichen. Gründe dafür sind eine sehr große Anzahl eingelagerter Lösungsmittelmoleküle, eine Drehbewegung der *tert*-Butylgruppe sowie eine Unordnung im Kristall, da die Moleküle annähernd sphärisch sind und kaum intermolekulare Wechselwirkungen zeigen. Letztes führt auch dazu, dass die Kristalle in Lösung gut lagerbar sind, aber innerhalb kürzester Zeit verwittern, wenn sie aus der Lösung genommen werden. Auch wenn die Verfeinerung der Röntgenstrukturanalyse keine exakten Geometrieparameter liefert, kann zumindestens die Lage der *tert*-Butylgruppen bestätigt werden. Dabei hat das unsymmetrische Isomer **49c** eine "Fehlordnung" in der Anordnung der *tert*-Butylgruppen, bei der sich zwei der Substituenten an zwei benachbarten Benzolringen direkt gegenüber stehen. Offensichtlich wird eine große Anzahl verschiedener Isomere gebildet, bei denen die sterische Hinderung nicht minimal ist und nicht - wie eigentlich erwartet - nur die beiden hochsymmetrischen Isomere **49a** und **49b**. Somit erklärt sich die Vielzahl der Produkte in der HPLC-Trennung. Weitere FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen mit anderen, vor allem sterisch weniger anspruchsvollen Alkylhalogeniden wurden nicht durchgeführt, da keine einheitlichen Produkte, sondern nur Isomerengemische erwartet werden können, deren Trennung vermutlich noch schwieriger würde.

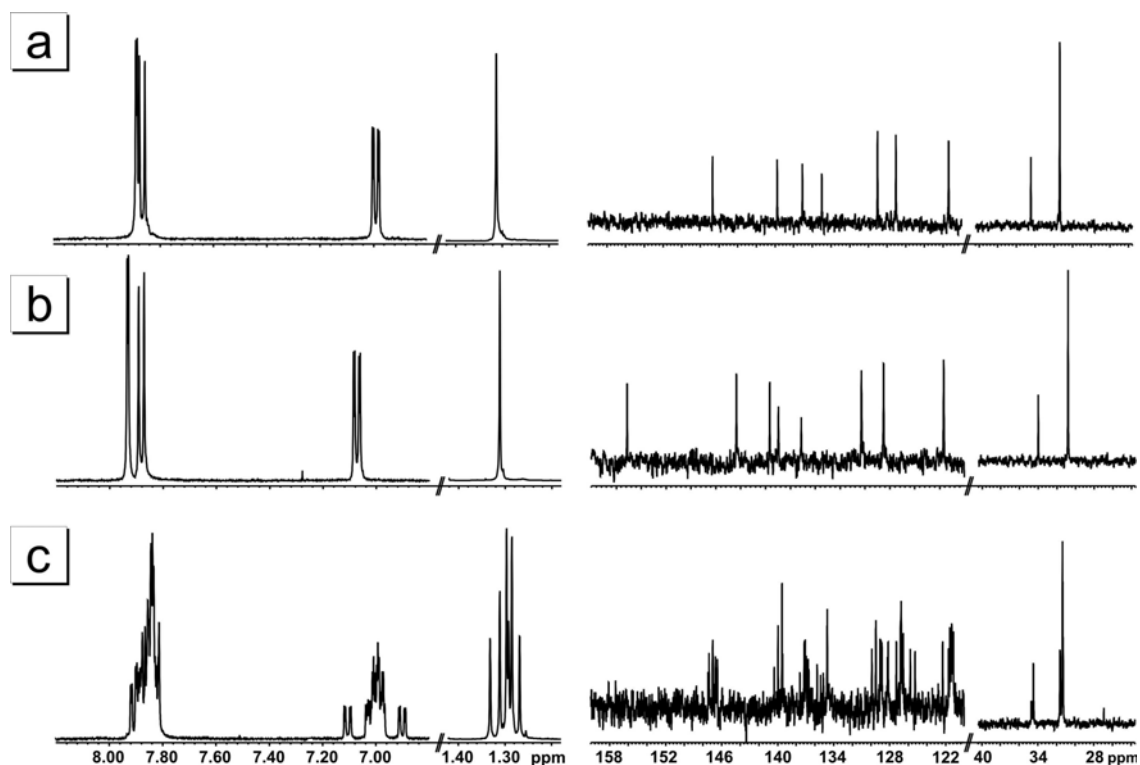


Abbildung 24. ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren der isolierten Octa-*tert*-butyltetramere **49**: (a) symmetrisches D_4 -Isomer **49a**; (b) symmetrisches C_{4h} -Isomer **49b**; (c) unsymmetrisches Produkt **49c** mit vollem Signalsatz.

Stereochemisch interessant ist das D_4 -symmetrische Produkt **49a**. Da keine weiteren Symmetrieelemente außer der C_4 - und den C_2 -Achsen vorhanden sind, ist diese Verbindung chiral. Im Zusammenarbeit mit OKAMOTO (Nagoya, Japan) wurde daher versucht, die Enantiomere über chirale HPLC zu trennen. Unter Reversed-Phase Konditionen mit Ethanol:Wasser = 90:10 und Amylosetris(3,5)dimenthylphenyl-carbamate) (CHIRALPAK D) konnte nahezu eine Basislinientrennung erreicht werden. In *Abbildung 25* sind die entsprechenden UV- und CD-Spektren aufgeführt^[103].

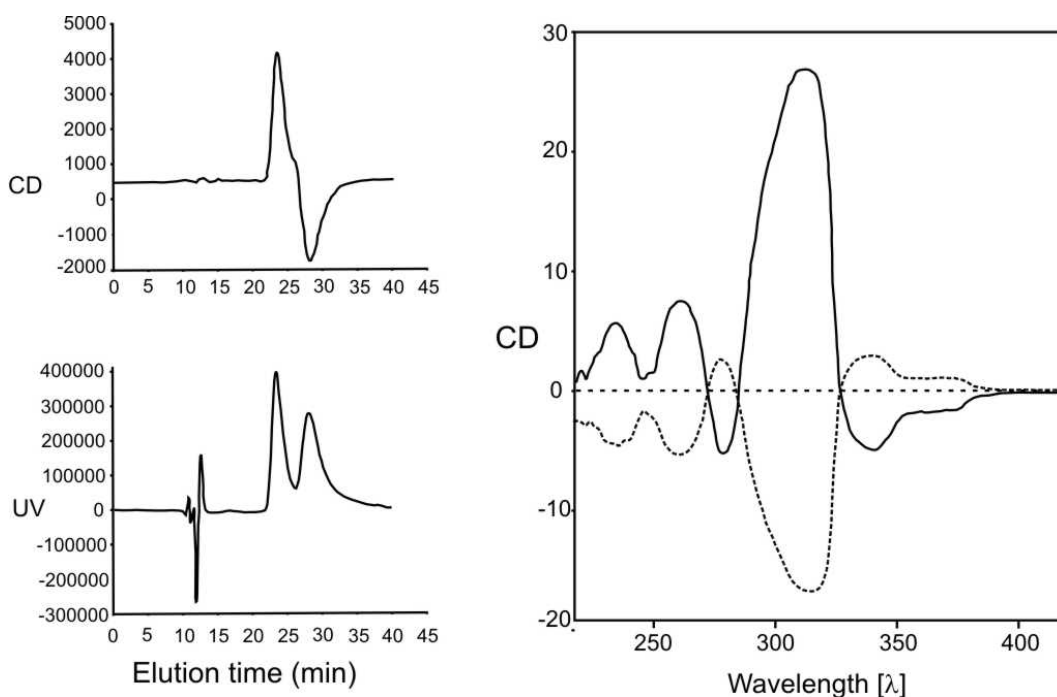


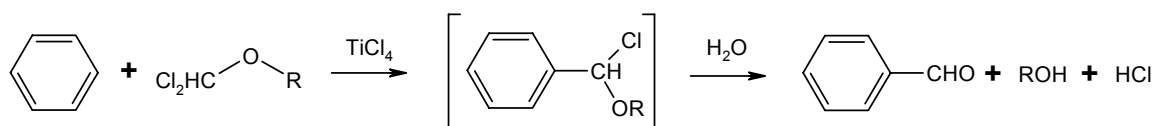
Abbildung 25. Trennung der Enantiomere des D_4 -symmetrischen Octa-*tert*-butyltetramer **49a**: CD- und UV-Chromatogramm (254 nm) sowie das CD-Spektrum des ersten (durchgezogene Linie) sowie des zweiten Enantiomers (gepunktete Linie).

3.8 Weitere Reaktionen des Tetramers

Da die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung zumindestens mit *tert*-Butylchlorid problemlos verläuft, sollte es auch möglich sein, Tetramer **2** in einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, einer Formylierung oder auch in einer Nitrierung umzusetzen. Wegen der deaktivierenden Wirkung der entsprechenden Substituenten sollte unter geeigneten Bedingungen auch hier jeder Benzolring nur einmal reagieren, d. h. Octasubstitution erreicht werden. Substitutionsreaktionen wurden in der Tat beobachtet, allerdings konnten keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

Bei der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Acetylchlorid im großen Überschuss wird keine vollständige Octasubstitution erreicht. Die Integralverhältnisse im ^1H -NMR zeigen, dass nur zwei bis drei Gruppen an den aromatischen Ringen substituiert wurden, wobei eine genauere Charakterisierung nicht möglich war. Massenspektrometrische Untersuchungen liefern kein interpretierbares Ergebnis, da jetzt durch die polaren Gruppen eine starke Fragmentierung eintritt. Die erhaltenen Produkte können möglicherweise nicht mehr im Massenspektrometer in die Gasphase überführt werden, sondern es tritt eine Zersetzung der Substanzen ein, die auch bei der Bestimmung der Schmelzpunkte beobachtet wird. Andere Methoden wie CI sowie MALDI-TOF (mit oder ohne Matrix) geben keine weiteren Anhaltspunkte über die Anzahl der vorhandenen Acetylgruppen. Auch Untersuchungen mit der HPLC bereiten Probleme. Zwar können bei Wahl einer polareren mobilen Phase (Si_{60} und Dichlormethan:Ethylacetat) durchaus Peaks beobachtet werden, deren UV-Spektren auf substituierte, nicht ringoffene Tetramere hindeuten. Allerdings kann keine Trennung des Isomerengemisches wie im Fall der *tert*-Butylsubstituenten erreicht werden. Auch Versuche mit RP-18-Phasen, die jetzt aufgrund der polaren Gruppen möglich sind, zeigen keinerlei Aufspaltung oder Schultern des Peaks. Mit theoretisch elf möglichen Isomeren (ohne Enantiomere) allein bei der Einführung von zwei Acetylgruppen scheint eine Trennung des Isomerengemisches aussichtslos.

Die Formylierung liefert ähnliche Ergebnisse. Als Formylierungsreaktion wurde die RIECHE-Formylierung gewählt^[104], die gute Ergebnisse bei der Reaktion mit Cyclophanen liefert und deshalb auch für das vorliegende System die Methode der Wahl war^[105]. Auch hier wurde eine Umsetzung bei einem großen Überschuss an Formylierungsreagenz beobachtet; NMR-Untersuchungen zeigen eine Substitution mit Formylgruppen. Leider kann auch bei dieser Reaktion keine exakte Aussage darüber getroffen werden, wie viele Gruppen eingeführt werden; allerdings kann durch den Vergleich der Integralverhältnisse ähnlich wie bei der Acylierung von zwei oder drei Formylgruppen ausgegangen werden. Auch hier führen weitere Analysemethoden zu keiner weiteren Klärung.



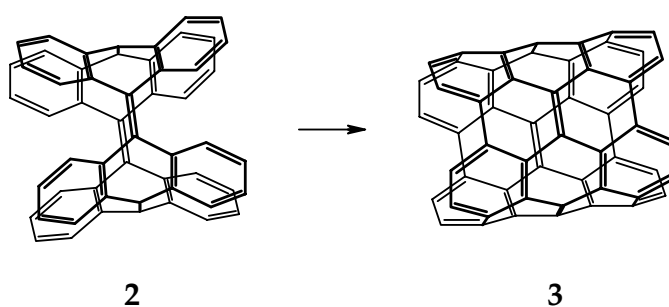
Schema 29. Mechanismus der RIECHE-Formylierung.

Eine interessante Reaktion, auch in Hinblick auf mögliche Dehydrocyclisierungsreaktionen, ist die Nitrierung des Tetramers **2**. Zwei Möglichkeiten wurden getestet: Die Standardmethode mit einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1) sowie eine *ipso*-Substitution mit Nitroniumtetrafluoroborat^[106], ausgehend von dem Octa-*tert*-Butyltetramer **49**. Beide Versuche zeigen eine Reaktion zu einem Produkt, das allerdings, zusätzlich zu den bisherigen Problemen mit den polaren Gruppen am Tetramer, auch noch eine extrem schwere Löslichkeit zeigt. Eine Analytik kann deshalb mit den vorhandenen Mitteln nicht durchgeführt werden.

4. Dehydrocyclisierungsreaktionen

4.1 Berechnungen zur Darstellung des Picotube 3

Das interessante Zielmolekül dieser Arbeit ist der Picotube **3**, der eine röhrenförmige D_{4h} -symmetrische Verbindung mit der Länge von drei und einem Umfang von acht Benzolringen darstellt und als Fragment eines (4,4)-armchair-Nanotubes betrachtet werden kann. Problematisch ist dabei allerdings, dass durch die Dehydrocyclisierung eine hohe Spannungsenergie in das Molekül eingebracht wird. Alle Kohlenstoffe weichen dabei teilweise erheblich von der idealen sp^2 -Geometrie ab; die Pyramidalisierungswinkel betragen im Maximalfall 25.4° und sind damit höher als beim Tetramer (19.5°). Semiempirische Rechnungen (AM1) ergeben, dass die Reaktionsenthalpie für die Dehydrocyclisierung von Tetramer **2** zu Picotube **3** $+205.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt; das würde einer durchschnittlichen Reaktionsenthalpie von $+25.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ pro Dehydrocyclisierungsschritt entsprechen.



Schema 30. Geplante Dehydrocyclisierungsreaktion zum Picotube **3**.

Allerdings wird beim schrittweisen Aufbau des Picotubes die Ringspannung ungleichmäßig aufgebaut. Es zeigt sich, dass die erste Stufe der Dehydrocyclisierung mit $+8.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ noch relativ wenig Energie erfordert¹. Bei den nachfolgenden Stufen können dann aber jeweils mehrere Isomere auftreten, die je nach Lage der entstehenden Bindungen unterschiedliche Bindungsenthalpien haben. Beim zweiten Ringschluss werden schon Differenzen von $+21.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ gefunden; daher werden für die nachfolgenden Überlegungen nur die jeweils energetisch niedrigsten Isomere für die einzelnen Ringschlüsse betrachtet. Eine vollständige Übersicht ist im *Anhang* enthalten.

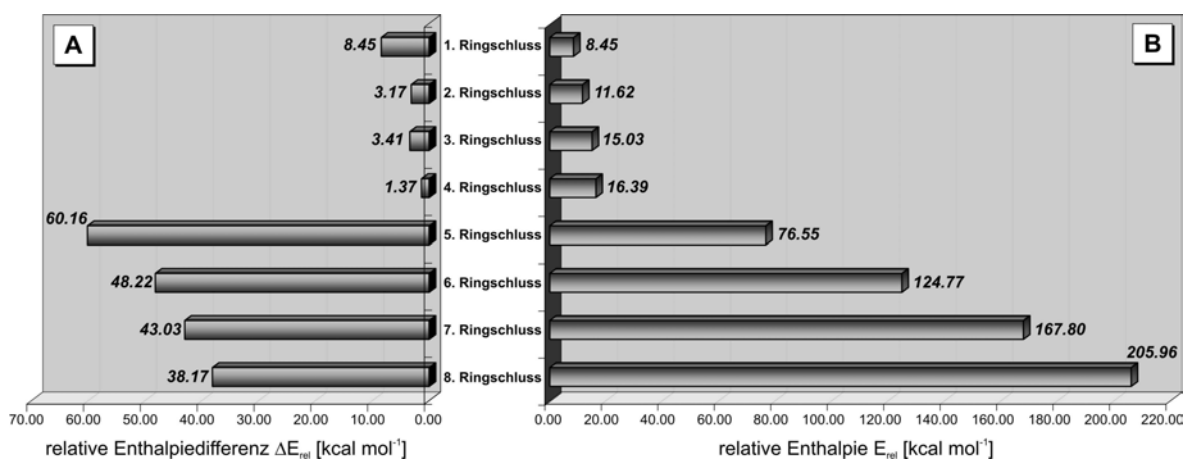
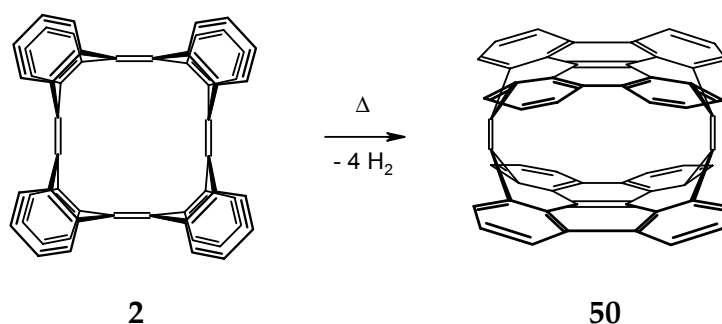


Abbildung 26. Relative Energien für die Ringschlussreaktionen (AM1): **(a)** relative Energiedifferenz der einzelnen Stufen bezogen auf das nächstniedriger substituierte Isomer; **(b)** relative Energie der einzelnen Stufen bezogen auf Tetramer 2.

Für den zweiten und die folgenden Ringschlüsse werden relative Enthalpien von $+3.16 \text{ kcal mol}^{-1}$, $+3.41 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $+1.37 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet, die unerwartet niedrig sind. Diese Dehydrocyclisierungsschritte sind deshalb nur wenig endotherm, weil das Molekül durch Ausbildung zweier fast planarer Schichten der Spannungsenergie der vier erfolgten Ringschlüsse ausweicht. Das hypothetische Tetradehydrodiphenanthro-

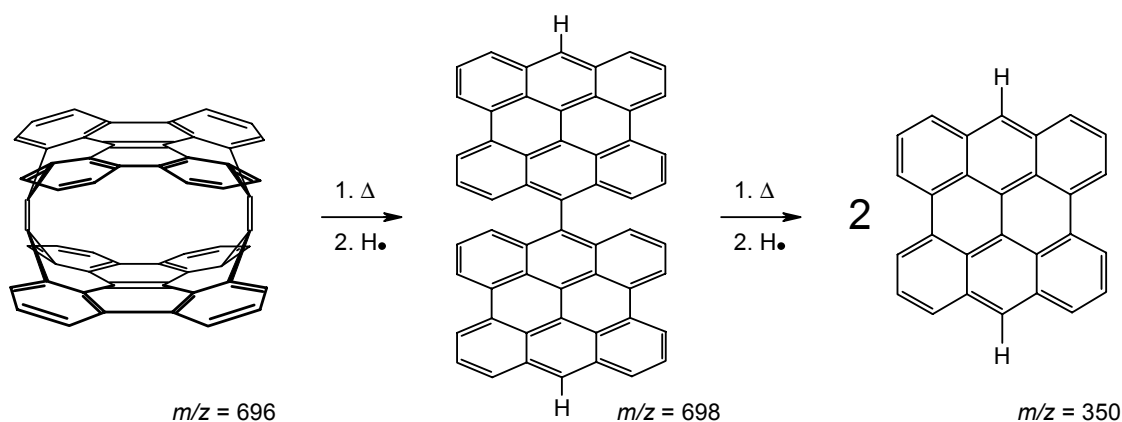
¹ In Literatur [38] wird der erste Ringschluss mit $+9.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ angegeben; Grund dafür ist, dass eine höhere Symmetrie der ersten Stufe vorausgesetzt wurde.



Schema 31. Mögliches Dehydrocyclisierungsprodukt **50** bei der Pyrolyse des Tetramers **2**.

[1,10,9,8-*opqra*]perylen **50**, das sich dabei bildet, könnte ähnlich interessante Eigenschaften wie Tetradehydrodianthracen **1** haben. Ein Vergleich der semiempirischen Berechnungen (AM1) ergibt, dass das Tetradehydrodiphenanthroperylene **50** mit einem Pyramidalisierungswinkel von $\phi = 24.8^\circ$ (Tetradehydrodianthracen: $\phi = 34.3^\circ$) bei annähernd gleicher Bindungslänge der chinoiden Doppelbindung von 1.36 Å durchaus noch ähnliche Reaktivitätsmuster wie Tetradehydrodianthracen **1** aufweisen sollte.

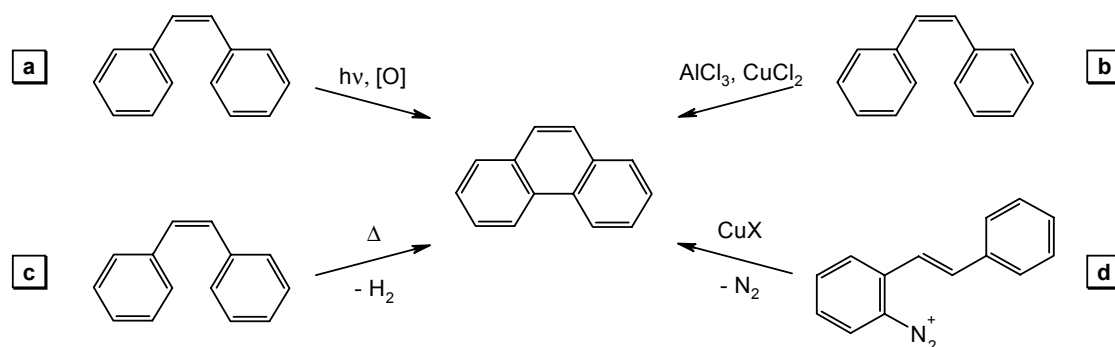
Die folgenden Reaktionsschritte sind mit einer Bildungsenthalpie von mindestens 38 kcal mol⁻¹ aber so endotherm, dass es unwahrscheinlich erscheint, dass das System in Richtung Picotube **3** weiterreagiert. Es besteht eher die Gefahr, dass gebildetes Tetradehydrodiphenanthroperylene **50** nicht wie erwartet in einer Dehydrocyclisierung reagiert, sondern stattdessen eine Ringöffnungsreaktion eintritt (*Schema 32*). Genau diese Reaktion kann auch beim Tetradehydrodianthracen **1** beobachtet werden, das



Schema 32. Mögliche Folgereaktion des hypothetischen Tetradehydrodiphenanthroperylene **50**; durch die pyrolytischen Bedingungen treten zwei Bindungsbrüche ein.

unter pyrolytischen Bedingungen zu Anthracen **4** und Bianthryl **34** zerfällt. Die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, dass dieser mögliche Reaktionsweg nicht eintreten kann.

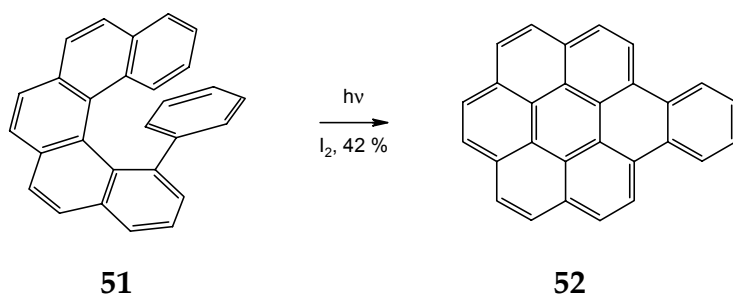
Dehydrocyclisierungsreaktionen sind in der Synthese ausgedehnter aromatischer Systeme von großer Bedeutung und werden entsprechend oft angewandt^[107]. Es gibt mehrere unterschiedliche Synthesestrategien, wie eine dehydrierende Cyclisierung erreicht werden kann. Zwei klassische Wege, um aus Stilbenen Phenanthrensysteme herzustellen, beruhen zum einen auf einem photochemischen elektrocyclischen Ringschluss mit anschließender Dehydrierung, meist mit Iod oder Sauerstoff als Oxidationsmittel, oder der PSCHORR-Reaktion. Eine weitere Methode ist eine Reaktion unter oxidativen FRIEDEL-CRAFTS-Bedingungen, in der Literatur auch als SCHOLL- oder KOVACIC-Reaktion bezeichnet. Für die neueren Synthesen von gespannten Fulleren-Fragmenten wird hingegen die Dehydrocyclisierung meist nur durch pyrolytische Bedingungen erreicht. Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit im folgenden Kapitel näher erläutert werden, sind in den nächsten Abschnitten zunächst die einzelnen Strategien kurz vorgestellt.



Schema 33. Mögliche Dehydrocyclisierungsreaktionen: **(a)** photochemisch; **(b)** SCHOLL/KOVACIC-Reaktion; **(c)** pyrolytische Bedingungen; **(d)** PSCHORR-Reaktion.

4.2 Photochemische Dehydrocyclisierungen

Eine gängige Methode zur Darstellung von Phenanthreneinheiten ist die photochemische Dehydrocyclisierung. Ausgehend von einem Stilbensystem erfolgt zunächst ein elektrocyclischer Ringschluss und danach unter oxidativen Bedingungen die Wasserstoffabspaltung zum Phenanthren^[108]. Vielfach wird Iod in katalytischen Mengen und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel eingesetzt, allerdings führen Versuche mit stöchiometrischen Mengen Iod und Propylenoxid unter Schutzgasatmosphäre zu vergleichbaren, wenn nicht besseren Ergebnissen^[109]. Orthosubstituenten beeinflussen normalerweise nicht den Ringschluss. So konnten beispielsweise LAARHOVEN et al. sogar eine Wanderung einer Phenylgruppe im 10-Phenyldibenzo[*c,g*]phenanthren **51** zu Benzo[*c*]coronen **52** mit einer Ausbeute von 42 % beobachten^[110].



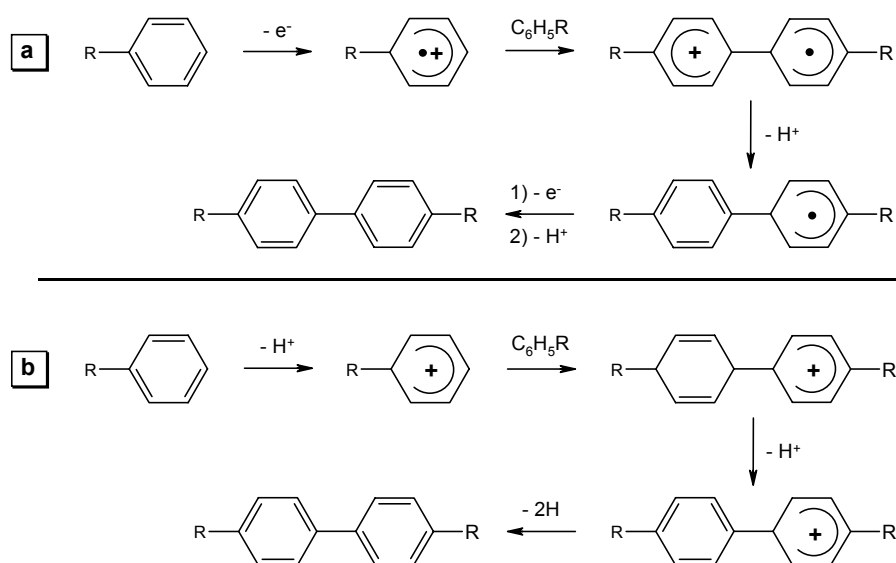
Schema 34. Photochemische Dehydrocyclisierung zum Benzo[*c*]coronen **52** von LAARHOVEN; Einfluss von Substituenten und Wanderung einer Phenylgruppe.

Wird diese Strategie auf unser System übertragen, ergeben sich allerdings einige Schwierigkeiten. Die in der Literatur bekannten Reaktionen dieses Typs sind in den meisten Fällen exotherm, beispielsweise die Darstellung von Benzo[*c*]coronen **52** ergibt eine Reaktionsenthalpie von $-24.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1). Noch problematischer ist der Reaktionsverlauf: Unter der Annahme der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln muss der elektrocyclische Ringschluss konrotatorisch verlaufen^[111]. Damit würde aber ein Wasserstoffatom im Tetramer **2** in den Ring gedreht werden; wegen der sterischen

Schwierigkeiten ist auch ein Angriff des Oxidationsmittels dort nicht möglich. Deshalb ist zu erwarten, dass bei dieser Strategie keinerlei Reaktion beobachtet werden kann. Dies wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt.

4.3 Dehydrocyclisierungen unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen

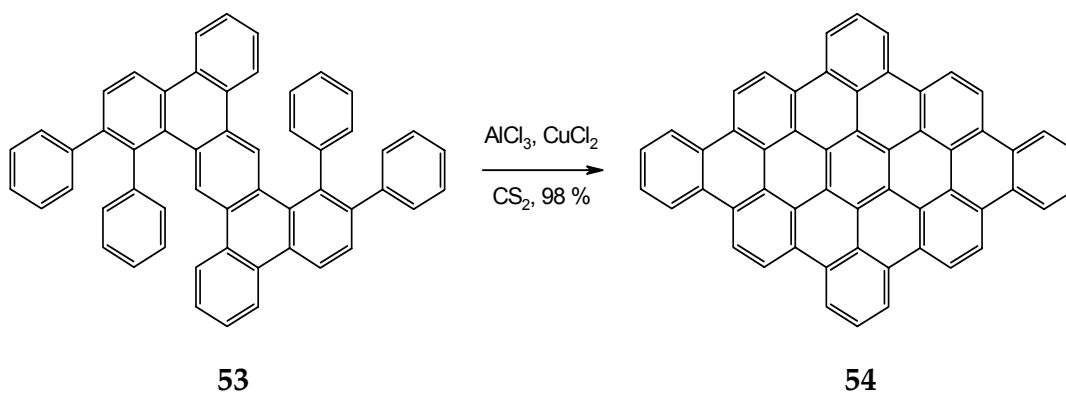
Die SCHOLL-Reaktion ist definiert als "Eliminierung zweier aryl-gebundener Wasserstoffatome gefolgt von der Bildung einer Aryl-Aryl Bindung unter Einfluss eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators"^[112]. Für den Mechanismus der SCHOLL-Reaktion wurde sowohl ein radikalischer^[113] als auch ein ionischer Mechanismus^[114] formuliert, wobei es Hinweise darauf gibt, dass der ionische Mechanismus bevorzugt wird^[115].



Schema 35. Mögliche Mechanismen der SCHOLL/KOVACIC-Reaktion: **(a)** radikalischer Mechanismus nach ROONEY und PINK; **(b)** ionischer Mechanismus nach BALABAN, NENITZESCU und CLOWES.

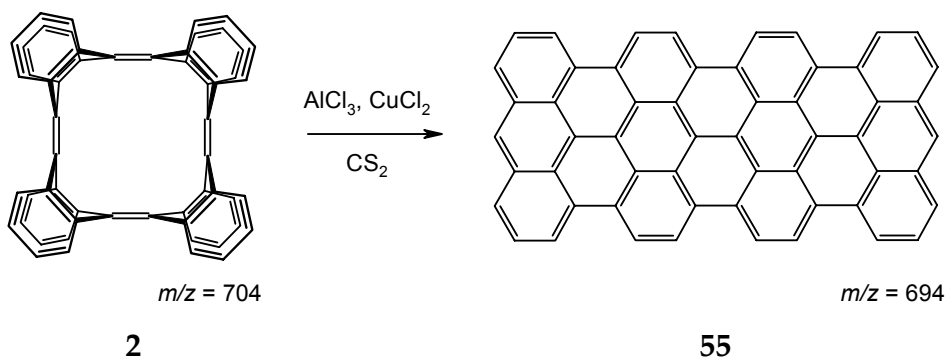
In früheren Versuchen wird die Reaktion oft als Feststoffreaktion mit Aluminiumchlorid und Natriumchlorid ohne weiteres Lösungsmittel durchgeführt^[116]; alternativ gibt es aber neuere Veröffentlichungen von MÜLLEN, der für ausgedehnte aromatische Kohlenwasserstoffsysteme die Cyclisierung in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff bei Raumtemp. durchführt^[117]. Zusätzlich zu Aluminiumchlorid wird bei dieser Variante wasserfreies Kupfer(II)chlorid zugesetzt. Diese Methode wurde erstmals von KOVACIC genutzt^[118]. In der Arbeitsgruppe MÜLLEN wurden so Ausbeuten von über 70 % erreicht, teilweise wie bei der Reaktion eines Tetraphenyltetrabenzanthracen-derivats **53** zu dem polybenzoiden C₅₄-Kohlenwasserstoff **54** sogar eine Ausbeute von 99 %^[119]. Allerdings liegt auch hier, vergleichbar mit den erwähnten photochemischen Dehydrocyclisierungen, im Produkt ein fast planares System vor mit Kohlenstoffatomen, die in einer idealen sp²-Geometrie vorliegen. Da die Reaktionen von einer gespannten, nicht vollständig planaren Geometrie der Edukte ausgehen, sind diese meist exotherm. Die vorgestellte Reaktion von **53** zu **54** hat beispielsweise eine Reaktionsenthalpie von -11 kcal mol⁻¹ (AM1).

Wird das Tetramer **2** unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen umgesetzt, wird zwar eine Umsetzung beobachtet, allerdings ist das erhaltene Rohprodukt nicht näher charakterisierbar. Eine Isolierung einzelner Produkte scheiterte. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen zwar einen Peak bei $m/z = 702$ (Tetramer-2H), allerdings keine weiteren Peaks, die auf mögliche Wasserstoffabspaltungen oder sogar



Schema 36. Anwendung der SCHOLL/KOVACIC-Reaktion zur Darstellung von polybenzoiden Kohlenwasserstoffen aus der Arbeitsgruppe MÜLLEN.

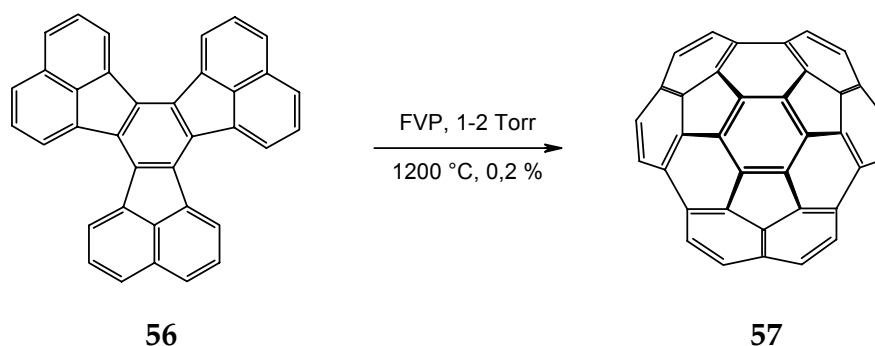
den Picotube **3** hindeuten. Möglicherweise tritt hier nicht die gewünschte intramolekulare, sondern eine intermolekulare Reaktion ein, die zu Oligomeren bzw. Polymeren führt. Solche Nebenreaktionen sind bekannt: Substituierte Benzole können unter diesen Bedingungen zu Poly(*p*-phenylen)en umgesetzt werden^[115]. Aufgrund der sterischen Effekte und der energetisch ungünstigen intramolekularen Cyclisierung ist eine solche intermolekulare Reaktion bei unserem System begünstigt, wofür auch der Massenpeak bei $m/z = 702$ spricht. Dies deutet auf ein Fragmentstück aus einer solchen polymeren Kette hin. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass es zu Umlagerungen bzw. zu einer Ringöffnung des Tetramers kommt. Wie schon bei der Bromierung beobachtet, kann nicht ausgeschlossen werden, dass Aluminiumchlorid bei längerer Reaktionsdauer eine der chinoiden Doppelbindungen angreift und dann das Tetramer geöffnet wird. Allerdings müsste dann unter den vorhandenen Bedingungen eine Dehydrocyclisierung zu einem Tetrakisanthren **55** führen. Dies sollte im Massenspektrum beobachtet werden können; ein solcher Peak mit $m/z = 694$ tritt aber nicht auf.



Schema 37. Mögliche Nebenreaktion des Tetramers **2** bei der Dehydrocyclisierung unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen; Ringöffnung und anschließende Dehydrocyclisierung zum Tetrakisanthren **55**.

4.4 Dehydrocyclisierungen durch Flash-Vakuum-Pyrolysen

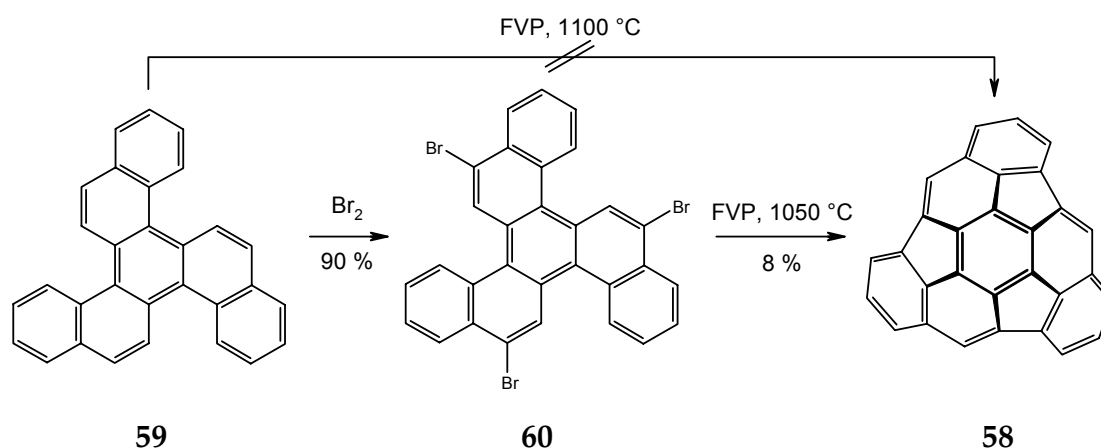
Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen scheint eine Dehydrocyclisierung unter pyrolytischen Bedingungen die erfolgversprechendste Variante zu sein. Im Vergleich mit den aktuellen Fulleren-Fragmentsynthesen fällt auf, dass dort ebenfalls hohe Spannungsenergien aufgebaut werden müssen, die mit unseren Ziel, dem Aufbau des Picotubes **3**, durchaus vergleichbar sind^[120]. Als Beispielreaktion kann die Pyrolyse des Decacyclen **56** zu dem Triacenaphthotriphenylen **57** dienen, die in der Arbeitsgruppe von SCOTT durchgeführt wurde; die Ausbeute ist allerdings mit 0.2 % sehr gering^[121]. Nach eigenen Berechnungen (AM1) beträgt die durchschnittliche Reaktionsenthalpie pro Dehydrocyclisierungsschritt durchschnittlich +47 kcal mol⁻¹ und ist somit wesentlich höher als die bei unserem System benötigte Energie für die ersten vier Cyclisierungen. Es sollte somit möglich sein, zumindest die ersten Stufen zu realisieren.



Schema 38. Dehydrierung durch Flash-Vakuum-Pyrolyse zu einem Fulleren-Fragment nach SCOTT.

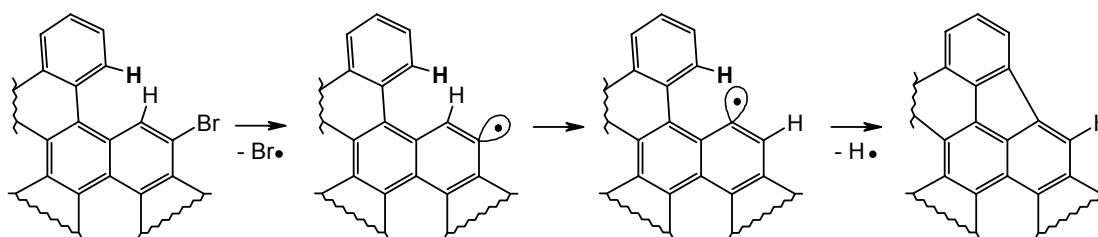
Eine interessante Alternative bei den Pyrolysen ist der Einsatz von halogenierten Verbindungen. HAGEN und SCOTT haben gezeigt, dass dies durchaus eine sinnvolle Synthesestrategie sein kann, falls eine normale Flash-Vakuum-Pyrolyse nicht zum Erfolg führt: Als Beispiel soll hier die Synthese des C₃₀H₁₂-PAHs **58** dienen^[122]. Ausgehend vom C₃₀H₁₈-PAH **59** konnte über eine direkte Pyrolyse kein Produkt

nachgewiesen werden, eigene AM1 Berechnungen ergeben eine Reaktionsenthalpie von $+147.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Eine dreifache Bromierung des Edukts **59** führt zum $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{Br}_3$ -PAH **60**, der jetzt in einer Flash-Vakuum-Pyrolyse in das gewünschte Produkt **58** in 8 % Ausbeute überführt werden kann.



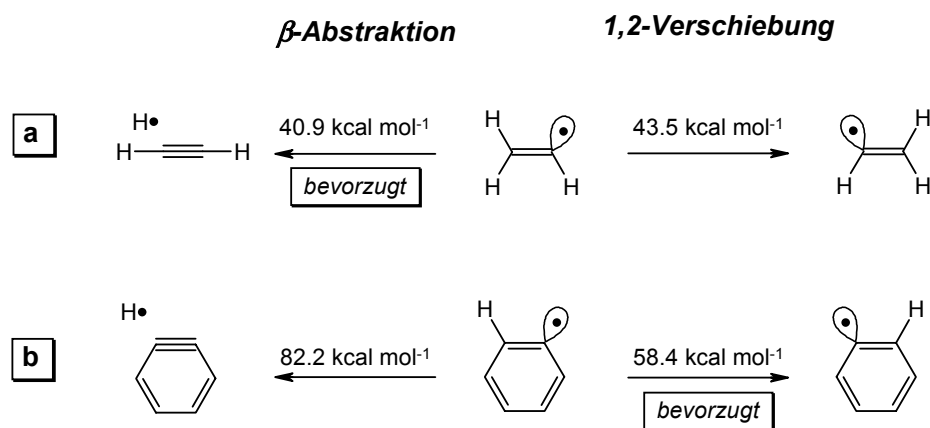
Schema 39. Dehydrierende Cyclisierung über ein Halogenderivat **60** nach HAGEN und SCOTT.

Den Mechanismus kann man sich wie folgt vorstellen: Bei hohen Temperaturen erfolgt eine homolytische Spaltung der Br-C-Bindung. Das dabei dem so gebildeten Radikalzentrum benachbarte Wasserstoffatom lagert sich in einer 1,2-Verschiebung in die Fjord-Region um. Diese Umlagerung ist energetisch begünstigt, da die sterischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Wasserstoffatomen in der Fjord-Region abgebaut werden. Nach dieser Umlagerung befindet sich nun das Radikalzentrum in der richtigen Position für die Dehydrocyclisierung.



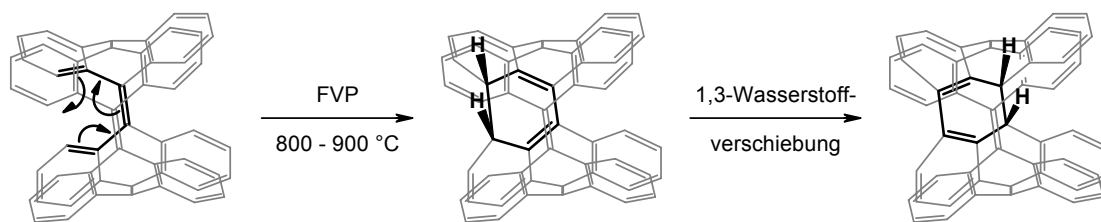
Schema 40. Vorgeschlagener Mechanismus der Pyrolyse von Halogenderivaten: homolytische Bindungsspaltung mit anschließender Wanderung eines Wasserstoffs aus der Fjord-Region.

Berechnungen (DFT: BP/DN** & ZPE) und Markierungsexperimente von SCOTT bestätigen diese experimentellen Ergebnisse^[123]. Im Gegensatz zum Vinylradikal ist bei Phenylradikalen die Umlagerung gegenüber der auch möglichen Wasserstoffabstraktion energetisch begünstigt (*Schema 41*). Diese Strategie wird auch bei der ersten Totalsynthese von C₆₀ genutzt^[124]. Dort wird der Aufbau des kugelförmigen Körpers in der letzten Stufe durch die Pyrolyse eines halogenierten PAH erreicht, wobei genau diese Umlagerungen eintreten. Zwar ist die Ausbeute an C₆₀ mit 0.1 bis 1 % relativ niedrig, allerdings wird selektiv nur C₆₀ erzeugt und nicht, wie in der Lichtbogenverdampfung, C₆₀, C₇₀ und höhere Fullerene.



Schema 41. Vergleich der berechneten Energien (DFT: BP/DN** & ZPE) nach SCOTT zwischen β -Wasserstoffabstraktion und 1,2-Wasserstoffverschiebung: (a) im Vinylradikal; (b) im Phenylradikal.

Diese Erkenntnisse aus der Arbeitsgruppe um SCOTT können wertvolle Hinweise und Strategien liefern, die zur Synthese des Picotubes **3** benötigt werden. Vorversuche haben gezeigt, dass es bei den Pyrolyseexperimenten scheinbar zu einer Isomerisierung des Tetramers **2** kommt, ohne dass dabei Wasserstoff abgespalten wird^[125].



Schema 42. Hypothetischer electrocyclischer Ringschluss bei der Pyrolyse des Tetramers **2** mit anschließender 1,3-sigmatroper Wasserstoffverschiebung.

Nach den pericyclischen Auswahlregeln sollten die Ringschlüsse disrotatorisch verlaufen, wobei aufgrund sterischer Faktoren die Wasserstoffe nach außen zeigen. Allerdings sind bei den gegebenen Pyrolysetemperaturen ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) die WOODWARD-HOFFMANN-Regeln nur noch Theorie, da neben der konzertierten Reaktion bei steigender Temperatur auch radikalische Mechanismen zunehmend von Bedeutung gewinnen. Zusätzlich kann nach dem Ringschluss eine 1,3-sigmatrope Wasserstoffverschiebung in die Mitte des Moleküls erfolgen (*Schema 42*); Berechnungen (AM1) zufolge wäre diese Umlagerung energetisch günstig (*Abbildung 27*). So wird für den ersten Ringschluss eine Reaktionsenthalpie von $+39.3\text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet; eine Wasserstoffverschiebung liegt dann mit $-30.3\text{ kcal mol}^{-1}$ so günstig, dass unter den gegebenen pyrolytischen Reaktionsbedingungen diese Verschiebung thermodynamisch

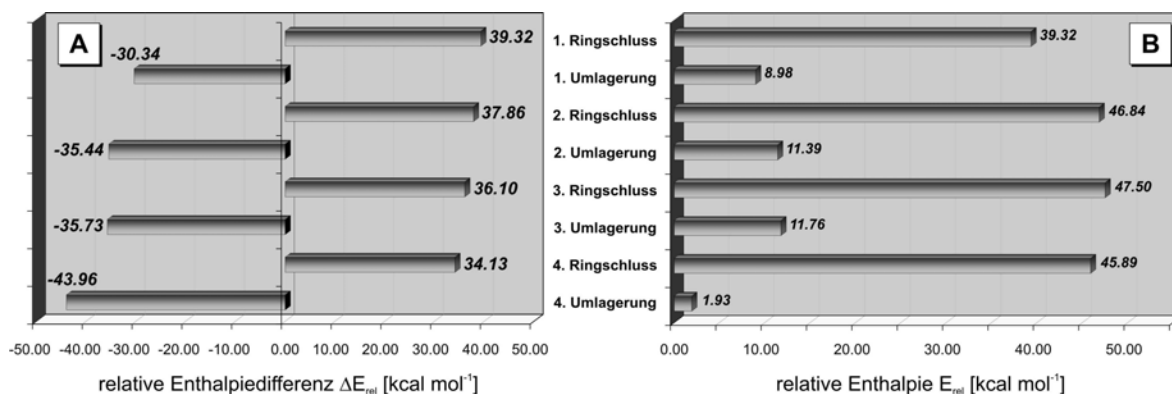


Abbildung 27. Berechnetes Energiediagramm (AM1) für die ersten vier electrocyclischen Ringschlüsse mit anschließender 1,3-sigmatroper Umlagerung (bezogen auf das Tetramer **2**): (a) relative Enthalpiedifferenz; (b) relative Gesamtenthalpie.

stark bevorzugt sein sollte. Der Grund dafür liegt in der Spannungsenergie des Moleküls: Da jetzt sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome in der Mitte des Moleküls vorliegen, kann die Ringspannung wesentlich besser verteilt werden. Die Winkel im einem theoretischen Zwischenprodukt **61** weichen dabei mit 110.5° , 110.0° und 116.7° nur unwesentlich von dem idealen Tetraederwinkel ab (*Abbildung 28*). Die relative Reaktionsenthalpie zu diesem theoretischen Produkt **61** beträgt nur $+1.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ bezogen auf das Tetramer **2**. Erst durch die Abspaltung der Wasserstoffatome und damit Rückbildung der sp^2 -Zentren wird dann die Spannungsenergie im Molekül aufgebaut.

Allerdings ist auch hier fraglich, ob durch die pyrolytischen Bedingungen genug Energie geliefert werden kann, die restlichen Ringschlüsse einzugehen. In diesem Fall könnte jedoch durch dehydrierende Oxidation, beispielsweise mit DDQ, eine Dehydrierung erreicht werden. Ein weiterer Effekt wäre, dass die Zahl der Isomere durch die Behandlung mit DDQ verringert würde.

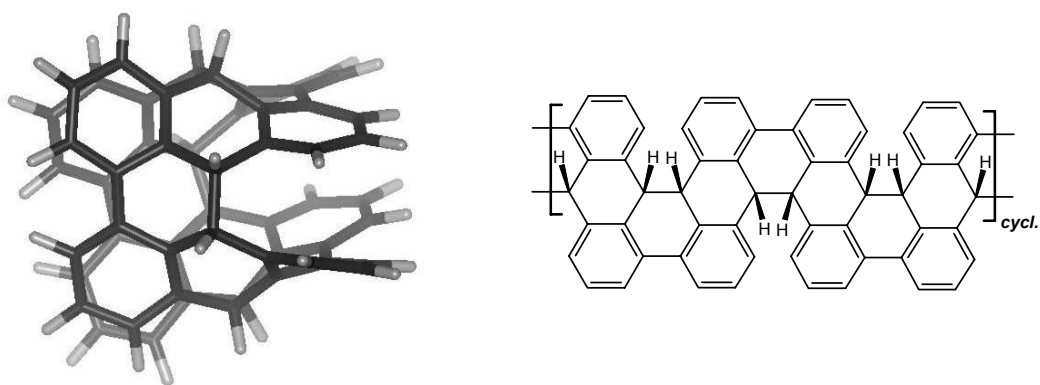
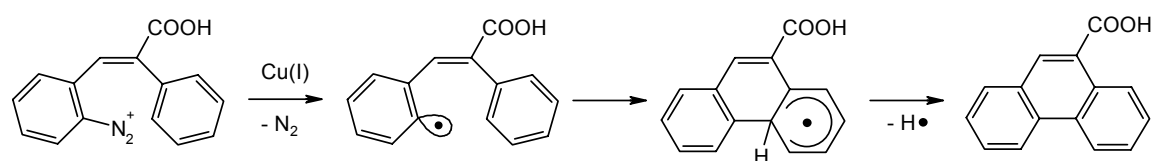


Abbildung 28. Hypothetisches Zwischenprodukt **61** bei der Pyrolyse des Tetramers **2**, das nach vierfachem elektrocyclischem Ringschluss und anschließender Wasserstoffverschiebung gebildet werden könnte.

4.5 PSCHORR-Reaktion

Eine der klassischen Reaktionen muss noch angesprochen werden, die der Pyrolyse von Halogenverbindungen ähnelt. Eine klassische Route, Biaryle darzustellen, ist die GOMBERG-BACHMANN-Reaktion. Dazu wird ein Diazoniumsalz zersetzt und das dabei entstehende Radikal greift an einer weiteren Aryl-Verbindung an. Die intramolekulare Variante wird auch PSCHORR-Reaktion genannt^[126]. Die Darstellung des Radikals kann auf unterschiedliche Weise erfolgen: Die Standardmethode erzeugen das Radikal entweder thermisch, photochemisch oder elektrochemisch, allerdings meist unter nur moderaten Ausbeuten des gewünschten Produkts. Bessere Ausbeuten liefern Reduktionen mit Kupfer(I)salzen, Einsatz von löslicheren Katalysatoren wie Kaliumhexacyanoferrat(II)^[127] oder Zusatz von Phasentransferkatalysatoren wie 18-Krone-6^[128].



Schema 43. Mechanismus der PSCHORR-Reaktion.

Voraussetzung für die Anwendung der PSCHORR-Reaktion zur dehydrierenden Cyclisierung von Tetramer **2** ist die Synthese des Octadiazoniumsalzes aus der Octanitroverbindung durch Reduktion und Diazotierung. Da die Synthese der Octanitroverbindung nicht gelang, bleibt diese Strategie vorerst verschlossen.

4.6 Berechnungen zu größeren Ringsystemen

Bevor auf die Ergebnisse der Pyrolyseversuche eingegangen wird, sollten größere Ringsysteme bzw. Alternativen etwas näher betrachtet werden. Bei größeren Ringsystemen sollte die benötigte Energie zur Bildung der Röhre abnehmen, da die Ringspannung abnimmt. Darüber hinaus kommen sich die Wasserstoffe in den Fjordregionen mit steigender Ringgröße immer näher und deren Abspaltung sollte daher sterisch begünstigt sein. Einfache semiempirische Berechnungen (AM1) zeigen, dass beide Effekte großen Einfluss auf die Reaktionsenthalpien der Dehydrocyclisierung haben. Ausgehend von einem fiktiven Trimer, das einem Fragment eines (3,3)-armchair-Nanotube entsprechen würde, der als bisher kleinster Nanotube bekannt ist, wurden die Bildungsenthalpien der entsprechenden Dehydrocyclisierungen zu den Picoröhren verglichen (Tabelle 4). Während die relativen Reaktionsenthalpien bei dem Trimer und Tetramer noch sehr groß sind, kann ab dem Hexamer angenommen werden, dass die Reaktionen zunehmend exotherm werden. Damit wird es mit steigender Ringgröße immer wahrscheinlicher, dass eine Röhre erhalten wird.

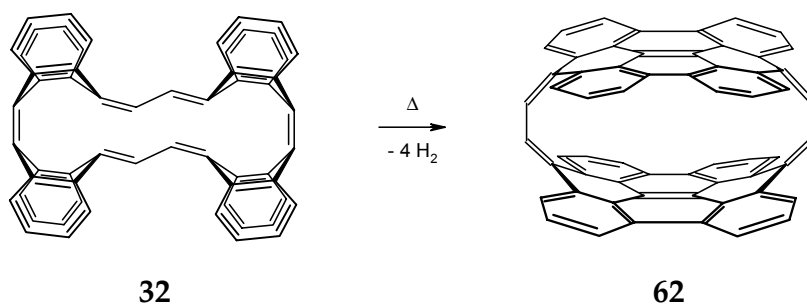
Eine weitere lohnende Dehydrocyclisierungsreaktion ist die Pyrolyse des Kammerphans **32**. Berechnungen zeigen, dass im Gegensatz zum Tetramer **2** die Reaktion mit $-9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (AM1) exotherm sein sollte. Das dabei erhaltene "Sandwichphan" **62** zeigt ein interessantes strukturelles Merkmal. Zwar sind die

Tabelle 4. Semiempirische Berechnungen (AM1) für Bildungsenthalpien größere Systeme.

	Ring (Symmetrie) ¹⁾		Röhre (Symmetrie) ¹⁾		Differenz ¹⁾
Trimer	264.00	(C _{3h})	595.60	(C _{3h})	+331.60
Tetramer	348.44	(D _{2d})	554.40	(D _{4h})	+205.96
Pentamer	464.58	(C ₁)	543.88	(C _{5h})	+79.30
Hexamer	645.16	(C _{6h})	557.38	(C _{6h})	-87.78
Heptamer	766.63	(C _{7h})	584.16	(C _{7h})	-182.47
Octamer	876.89	(C _{8h})	619.12	(C _{8h})	-257.77

¹⁾ alle Werte in [kcal mol⁻¹]

beiden planaren Bisanthren-Einheiten leicht gegeneinander verschoben, allerdings beträgt der Abstand zwischen diesen beiden π -Ebenen laut semiempirischen AM1-Rechnungen 3.35 Å und ist damit exakt so groß wie im Graphitgitter. Da die chinoiden Doppelbindungen nicht annähernd so stark gespannt sind wie im Tetradehydrodianthracen **1**, kann bei diesem System davon ausgegangen werden, dass es bei den pyrolytischen Bedingungen stabil ist, zumal wahrscheinlich wesentlich geringere Temperaturen zur Dehydrocyclisierung benötigt werden. Da aber im Gegensatz zum Tetramer **2** die Herstellung und Isolierung des Kammerphans **32** schwieriger ist, wurden zunächst die Pyrolysen des Tetramers **2** näher untersucht.



Schema 44. Geplante Dehydrocyclisierung des Kammerphans **32** zu dem Sandwichphan **62**.

5. Pyrolysen

5.1 Experimenteller Aufbau und Durchführung

Die für die nachfolgenden Flash-Vakuum-Pyrolysen verwendete Pyrolyseapparatur ähnelt dem Aufbau, der bei der katalytischen Pyrolyse zur Darstellung von Nanotubes eingesetzt wird. Vorteil der etwas größeren apparativen Voraussetzungen ist, dass sowohl die Pyrolysetemperatur, der Druck als auch der Volumenstrom (Fluss) genau geregelt und somit vergleichbare Bedingungen geschaffen werden können. Der schematische Aufbau ist in *Abbildung 29* dargestellt.

Der eigentliche Pyrolyseofen ist ein einfacher Röhrenofen mit einer Heizzone von 400 mm, der durch eine interne Regeleinheit auf die entsprechende Pyrolysetemperatur bis maximal 1200 °C eingestellt wird. Die Substanz wird in einem Quarzschiffchen vorgelegt und in ein Quarzrohr mit definiertem Innendurchmesser (20 mm) eingebracht. Dann wird die gesamte Apparatur evakuiert, um sicherzugehen, dass kein Sauerstoff mehr in der Apparatur vorhanden ist. Mit Hilfe eines Volumenstromcontrollers wird danach ein definierter Argonstrom vorgelegt, der es ermöglicht, die

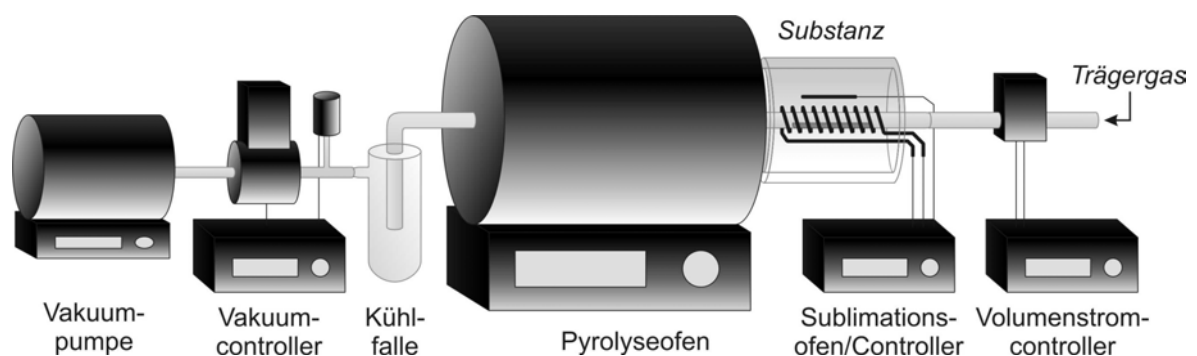


Abbildung 29. Experimenteller Aufbau der verwendeten Flash-Vakuum-Pyrolyseapparatur.

Verweilzeit in der Pyrolysezone einzustellen. Es wurde auf Argon als Trägergas zurückgegriffen, da bei der katalytischen Pyrolyse von Benzol mit Stickstoff als Trägergas keine Bildung von Nanotubes mehr beobachtet wurde^[129]. Grund dafür könnte sein, dass bei diesen hohen Temperaturen doch eine Reaktion mit dem Stickstoff eingegangen wird. Nachdem sich ein stabiler Trägergasstrom eingestellt hat, kann mit Hilfe eines Vakuumcontollers ein definierter Druck eingestellt werden.

Erst jetzt kann die eigentliche Pyrolysereaktion erfolgen. Dazu wird die zu pyrolysierende Substanz langsam sublimiert. Dies erfolgt durch eine Heizleitung, die spiralförmig um das Pyrolyserohr gewickelt ist, um eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen. Zur besseren Wärmeausnutzung wird zusätzlich ein Doppelwand-Glasmantel außen um die Heizwendel befestigt und die Sublimationstemperatur mit Hilfe eines Temperaturfühlers und einer Regeleinheit eingestellt. Der Einsatz eines Glasmantels hat den Vorteil, dass die Sublimation genau beobachtet und durch langsame schrittweise Erhöhung der Temperatur die Substanz kontrolliert sublimiert werden kann. Die entstehenden Produkte werden in einer Kühlfalle hinter dem Pyrolyseofen aufgefangen.

Nach beendeter Pyrolyse lässt man die Apparatur abkühlen, trennt den Trägergasstrom ab und belüftet. Die Pyrolyseprodukte werden vorsichtig mit Dichlormethan aus der Kühlfalle gelöst. Damit auch eventuelle Produkte aus dem Pyrolyserohr noch analysiert werden können, wird das gesamte Pyrolyserohr unter Rückfluss mit Dichlormethan extrahiert. Andere Lösungsmittel wie Toluol oder Schwefelkohlenstoff wurden ebenfalls getestet, da sich je nach Bedingungen ein starker graphitähnlicher Belag sich in der Pyrolysezone gebildet hat. Allerdings können keine weiteren Produkte nachgewiesen werden. Es handelt sich bei dem Niederschlag im Pyrolyserohr um völlig unlösliche Produkte, die zwar in Hinblick auf die mögliche Bildung von Nanotubes oder anderen Kohlenstoffstrukturen durchaus interessant sein könnten, allerdings mit den vorhandenen analytischen Methoden nicht näher charakterisiert werden können.

Auch massenspektrometrische Untersuchungen zeigen keine eindeutigen Produkte, vor allem keinen Picotube **3**, der einen Peak bei $m/z = 688$ zeigen sollte.

Das so erhaltene Rohmaterial kann nun mit Hilfe der analytischen HPLC und DAD weiter analysiert werden. Als stationäre Phase wurde wie schon vorher auf eine normale Kieselgelphase (Si 60) mit Heptan/Dichlormethan als Elutionsmittel, wahlweise isokratisch oder als Gradient, zurückgegriffen. Nach Optimierung der pyrolytischen Bedingungen (Temperatur, Druck, Fluss, Katalysator) kann die Flash-Vakuum-Pyrolyse präparativ durchgeführt und die Produkte über eine HPLC getrennt und analysiert werden.

5.2 Pyrolysenbedingungen Tetramer **2**

Um die besten Bedingungen für die Pyrolyse zu ermitteln, wurden zunächst nur analytische Ansätze mit je 20 mg Tetramer **2** durchgeführt. Es sollten die optimalen Bedingungen von Temperatur, Druck und Volumenstrom gefunden werden. Zunächst wurde die optimale Pyrolysetemperatur bestimmt. Wie schon zu erwarten war, ist das Tetramer **2** thermisch relativ stabil. So kann bis 700 °C keinerlei Umsetzung beobachtet und das Tetramer **2** annähernd quantitativ zurückgewonnen werden. Ab 750 °C tritt eine Reaktion auf, allerdings ist die Umsatz gering. Die besten Bedingungen werden bei einer Temperatur von 800 °C erreicht, da dort eine Vielzahl von Produkten beobachtet werden kann, die aber noch einigermaßen mit Hilfe der HPLC getrennt werden können. Auch hier werden noch geringe Mengen an nicht umgesetztem Tetramer **2** beobachtet; zusätzlich tritt ein leichter graphitähnlicher Niederschlag im Pyrolyserohr auf. Temperaturen um 900 °C zeigen eine vollständige Umsetzung des Tetramers **2**, allerdings kann keine gute Trennung mehr mit der analytischen HPLC erreicht werden. Auch der Niederschlag im Pyrolyserohr ist wesentlich stärker. Bei Temperaturen über

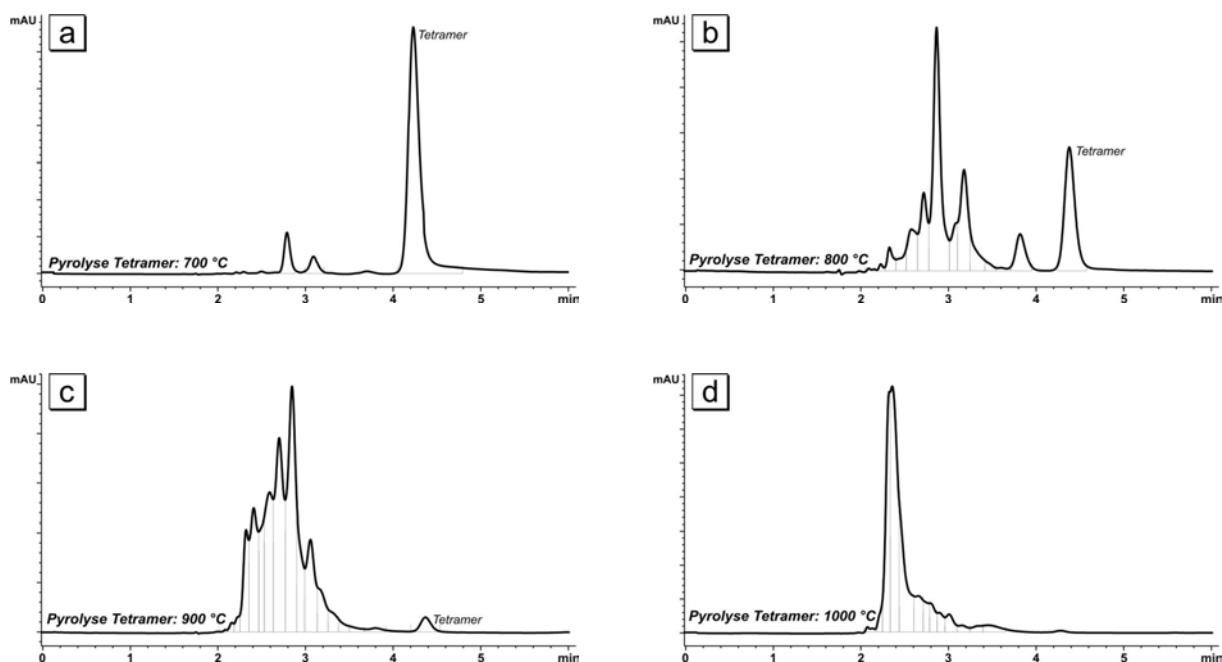


Abbildung 30. Variation der Pyrolysetemperatur bei der FVP von Tetramer **2** (50 mL min^{-1} Ar, 3.5 mbar), HPLC-Chromatogramm (254 nm) mit isokratischer Trennung (Heptan:Dichlormethan = 50:50): (a) 700°C ; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C .

1000°C können die Produkte nicht mehr getrennt werden. Es wird ein sehr starker Niederschlag im Pyrolyserohr gefunden, der leider bei allen Versuchen mit den vorhandenen Mitteln nicht näher charakterisierbar ist. Die Pyrolyse kann somit bei 800°C optimal durchgeführt werden; zwar wird keine vollständige Umsetzung bei dieser Temperatur beobachtet, allerdings scheint eine Trennung der Produkte noch möglich (Abbildung 30).

Neben der Temperatur wurden auch Trägergasstrom und Druck systematisch variiert. Man erwartet, dass mit steigendem Trägergasstrom weniger graphitähnlicher Niederschlag im Pyrolyserohr beobachtet wird. Diese Erwartung kann auch bestätigt werden: Während bei einem Volumenstrom von 10 mL min^{-1} (Ar, 800°C) ein starker Niederschlag auftritt, kann bei einem Volumenstrom von 200 mL min^{-1} (Ar, 800°C) nur noch ein leichter Niederschlag festgestellt werden. Bei hohem Volumenstrom ist der maximal erreichbare Druck durch die Pumpenleistung ($8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) begrenzt. Während bei Volumenströmen bis 50 mL min^{-1} ein Druck von 3.5 mbar ohne Probleme möglich

ist, liegt die Druckuntergrenze bei dem großen Volumenstrom von 200 mL min^{-1} nur noch bei 6.5 mbar. Bei diesem Druck wird es aber äußerst schwierig, das Tetramer **2** noch einigermaßen rückstandsfrei zu sublimieren, da Sublimationstemperaturen von über 450°C eingestellt werden müssen. Als optimaler Volumenstrom wurde deshalb 15 mL min^{-1} (Ar) festgelegt. Um gute Sublimationsbedingungen zu haben, wurde ein Druck von 2.5 mbar eingestellt. Mit diesen Bedingungen konnte eine sehr gute Massenausbeute von über 90 % erreicht werden.

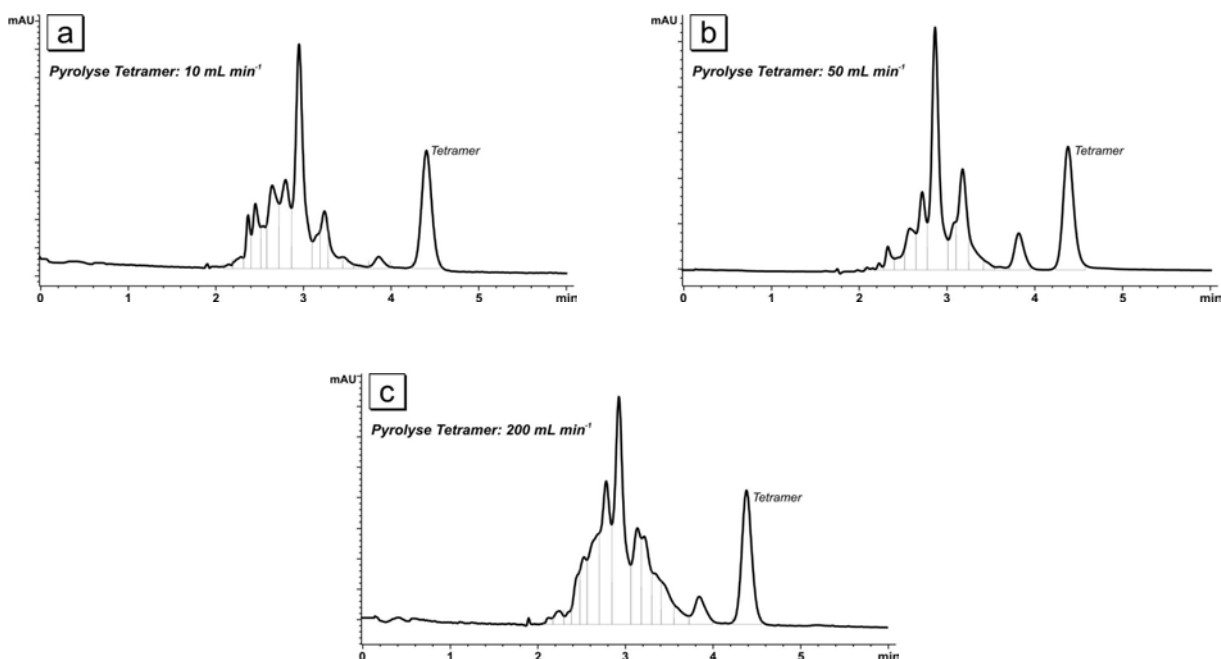


Abbildung 31. Variation des Volumenstroms bei der FVP von Tetramer **2** (800°C), HPLC-Chromatogramm (254 nm) mit isokratischer Trennung (Heptan:Dichlormethan = 50:50): (a) 10 mL min^{-1} Ar (3.5 mbar); (b) 50 mL min^{-1} Ar (3.5 mbar); (c) 200 mL min^{-1} Ar (6.5 mbar).

Der Umsatz ist aber mit unter 40 % nicht optimal, zumal eine Vielzahl verschiedener Produkte auftritt. Die Hoffnung war, dass durch den Einsatz eines Katalysators der Umsatz oder die Produktverteilung positiv beeinflusst werden. Als Katalysatoren bieten sich Übergangsmetalle an, die auch in Hydrierungen eingesetzt werden, da diese bei hohen Temperaturen auch Dehydrierungen katalysieren. Da Palladium oder Platin als Katalysatoren relativ teuer sind, wurde zunächst anhand von

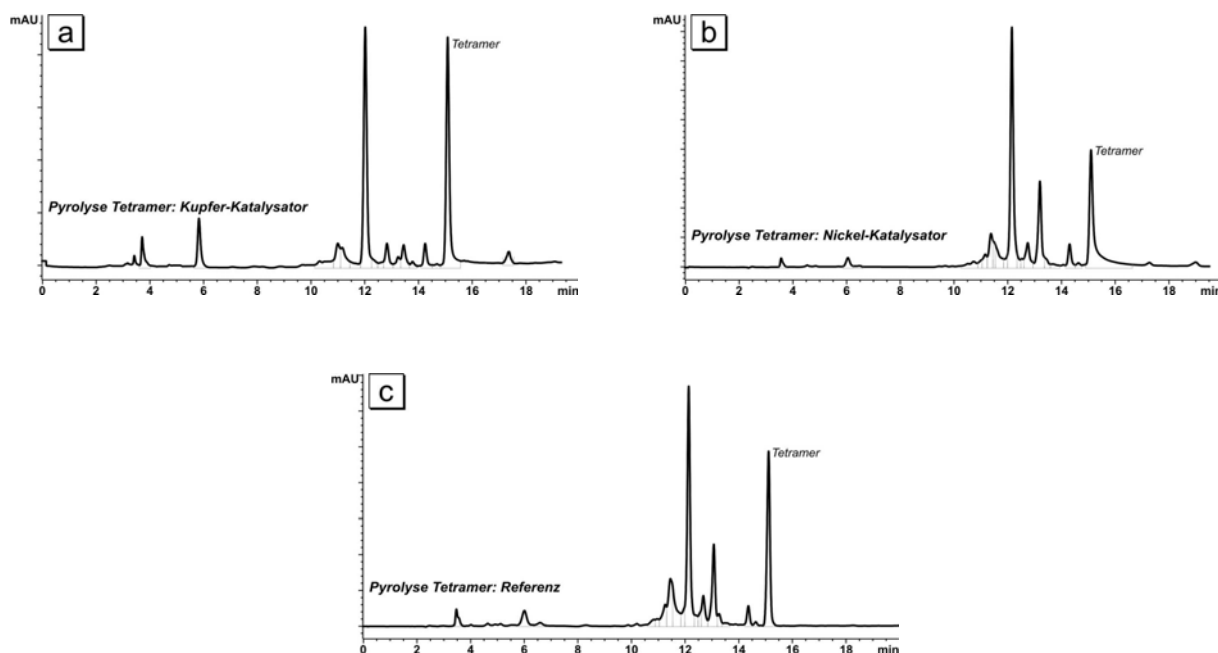


Abbildung 32. Variation des Katalysators bei der FVP von Tetramer **2** ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 mL min^{-1} , 2.5 mbar), HPLC-Chromatogramm (254 nm) mit Gradiententrennung (Heptan:Dichlormethan): **(a)** Kupfer-Katalysator; **(b)** Nickel-Katalysator; **(c)** Referenz ohne Katalysator.

Kupfer und Nickel untersucht, ob überhaupt ein Einfluss eines Katalysators beobachtet werden kann. Dazu wurde ein entsprechender Draht des Metalls spiralförmig aufgewickelt und in die eigentliche Pyrolysezone des Reaktors gelegt.

Allerdings konnte nur ein sehr geringer Einfluss des Kupferkatalysators festgestellt werden (*Abbildung 32*). Allerdings ist der Umsatz wesentlich schlechter als ohne Katalysator; ein genauer Vergleich mit den UV-Spektren der einzelnen Produkte zeigt bis auf einen sehr kleinen Peak bei 17.5 min (mögliches Oxidationsprodukt) keinerlei neuen Isomere, sondern nur eine gering veränderte Produktverteilung. Grund für die Inaktivität der Katalysatoren ist, dass sich der Draht genauso wie das Pyrolyserohr mit einem dünnen Film eines graphitähnlichen Niederschlages überzieht und somit der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht. Deshalb wurde auf weitere Versuche verzichtet.

5.3 Ergebnisse Pyrolyse Tetramer 2

Nachdem die optimalen Bedingungen bezüglich des Umsatzes und der Bildung einer möglichst einfachen und chromatographisch trennbaren Produktgemisches bestimmt wurden, konnten die präparativen Pyrolysen erfolgen. Dazu wurden mehrere Versuche durchgeführt und die einzelnen Rohprodukte gemeinsam weiterverarbeitet. Nach flashchromatographischer Trennung (Si 60) wurden durch Gradientenelution (Pentan:Dichlormethan) zwei Fraktionen erhalten: eine Fraktion mit Produkten, die einen R_f -Wert von $R_f > 0.5$ haben und relativ gut löslich sind, sowie eine Fraktion, deren Produkte kleinere R_f -Werte ($R_f < 0.5$) haben oder nur in Dichlormethan gut löslich sind. Beide Fraktionen wurden mit der analytischen HPLC untersucht, um die optimalen Trennbedingungen zu ermitteln. Es zeigt sich aber, dass eine vollständige Trennung aller gebildeten Produkte nahezu aussichtslos ist, weil sehr viele Isomere gebildet werden (*Abbildung 33*).

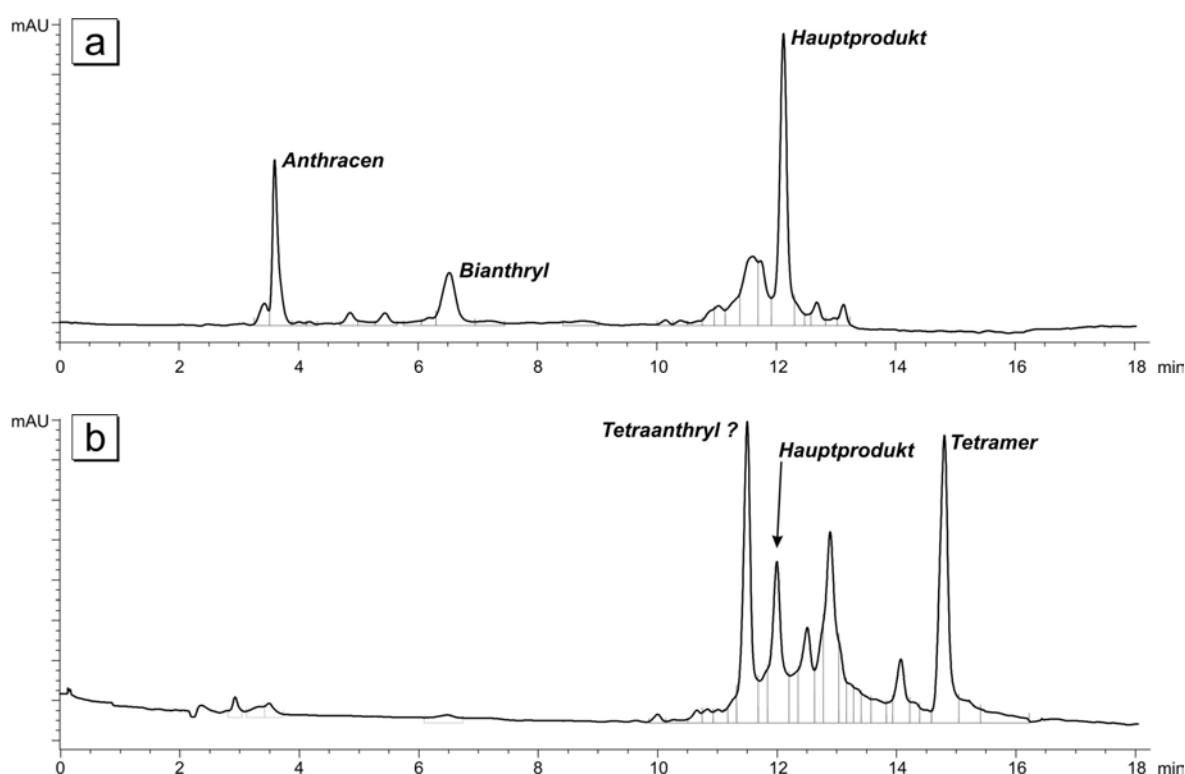


Abbildung 33. HPLC nach flash-chromatographischer Vortrennung der Pyrolyserprodukte: (a) erste Fraktion; (b) zweite Fraktion mit schwerer löslichen Produkten; markiert sind die Produkte, die über UV-Spektren identifiziert werden konnten.

Einige Produkte konnten vor der Trennung schon identifiziert werden: In der ersten Fraktion wurden Anthracen **4** und Bianthryl **34** anhand der UV-Spektren und Vergleich der Retentionszeiten nachgewiesen, in der zweiten Fraktion konnte ein mögliches Tetraanthryl **38** in geringen Mengen isoliert werden, wobei die Analytik aufgrund der Menge nur anhand des UV-Spektrums und der Masse von $m/z = 706$ erfolgen konnte. Diese Substanzen sind durch Ringöffnung des Tetramers entstanden. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass weitere Ringöffnungsprodukte oder Umlagerungen dieser Produkte entstehen, die allerdings noch nicht nachgewiesen werden konnten.

Am interessantesten ist allerdings das Hauptprodukt **63** der Pyrolyse. Es war durch mehrfache präparative HPLC-Trennung möglich, dieses Produkt zu isolieren. Mit einer Massenausbeute von 5 % war es bei diesem Produkt möglich, neben einem Massenspektrum mit einem $m/z = 704$ sowohl ^1H -NMR, ^{13}C -NMR als auch entsprechende 2D-Spektren zu erhalten. Die Strukturaufklärung gestaltete sich trotzdem äußerst schwierig.

Auf den ersten Blick ist es überraschend, dass die NMR-Spektren keinerlei Symmetrie mehr zeigen und somit einen vollen Signalsatz mit 32 ^1H -Signalen und 56 ^{13}C -Signalen ergeben (*Abbildung 34*). Alle NMR-Signale weisen auf ein komplett aromatisches System hin. Auffällig war das ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 4.64$ ppm: C,H-Korrelationen zeigen eine Kopplung mit einem ^{13}C -Signal bei $\delta = 132.2$ ppm, die eindeutig dieses Signal als aromatisches Proton identifiziert. Das Kopplungsmuster weist auf ein AA'BB'-System oder ein *ortho*-Proton eines monosubstituierten Aromaten hin. Eine solche extrem starke Hochfeldverschiebung ist äußerst ungewöhnlich und mit den bisherigen Überlegungen nicht zu vereinbaren. Die Vermutung, dass Ringschlüsse mit anschließender 1,3-Wasserstoffverschiebung erfolgen, können zumindest für dieses Produkt nicht bestätigt werden. Im letzten Fall sollten symmetrische Produkte mit wenigstens einem Paar von sp^3 -substituierten Kohlenstoffsignalen gefunden werden.

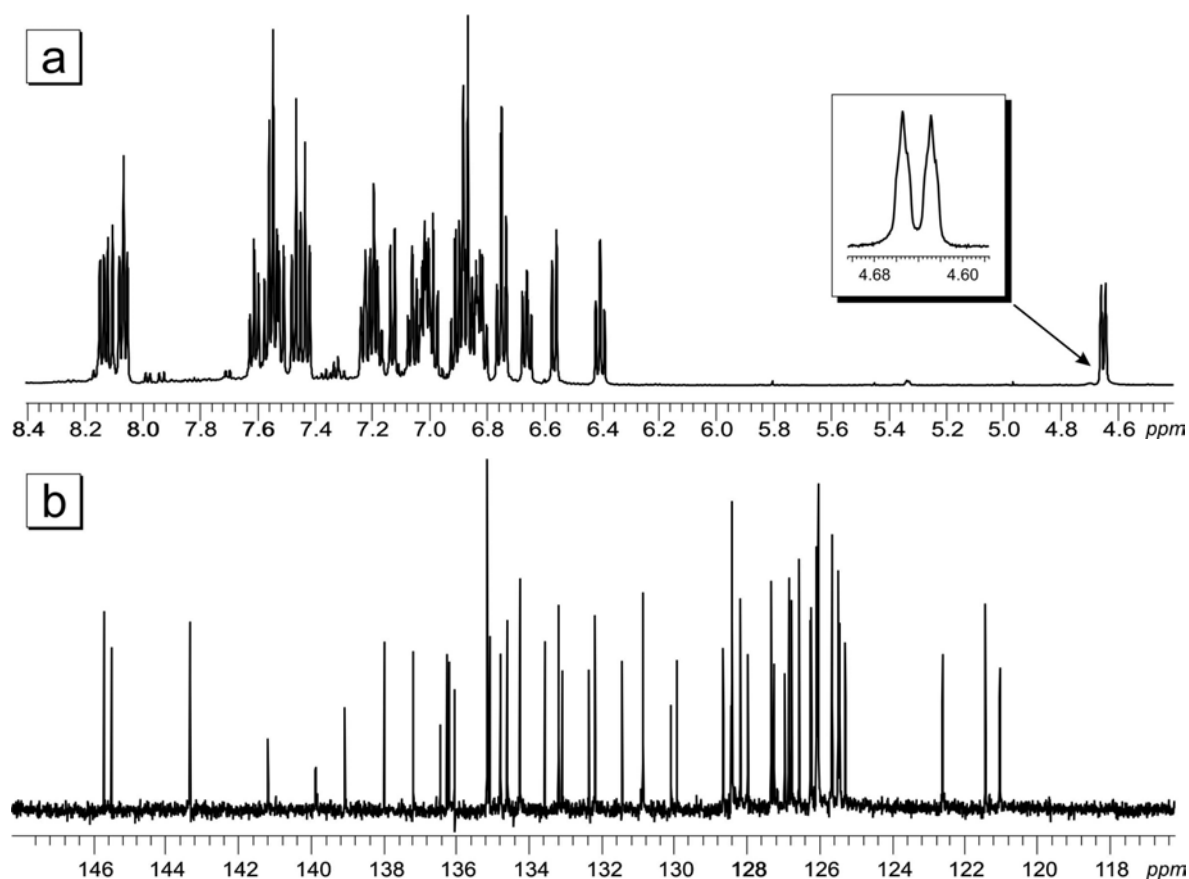


Abbildung 34. NMR-Spektren des Pyrolyseprodukts 63: (a) ^1H -NMR; (b) ^{13}C -NMR.

Aufgrund der NMR-Daten (^1H , ^{13}C , COSY, NOESY, HSQC; HMBC) konnte keine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden. Problematisch ist, dass sich sowohl im ^1H -NMR im Bereich von $6.80\text{ ppm} < \delta < 6.96\text{ ppm}$ als auch im ^{13}C -NMR um $\delta = 126\text{ ppm}$ mehrere Signale überlappen und damit eine Auswertung erschweren. Zusätzlich können zwei quartäre ^{13}C -Signale nicht gefunden werden¹; es liegt wahrscheinlich eine Überlagerung mit anderen Signalen vor. Deshalb wurde versucht, einen Kristall der Substanz zu erhalten. Nach mehreren Versuchen konnten Kristalle aus Tetrahydrofuran/Acetonitril erhalten werden, die auch eine Röntgenstrukturauswertung ermöglichen.

¹ Aufgrund der Masse von $m/z = 704$ kann von einer Summenformel $\text{C}_{56}\text{H}_{32}$ ausgegangen werden; da eine unsymmetrische Struktur vorliegen sollte, müssen 32 ^1H -Signale und 56 ^{13}C -Signale gefunden werden.

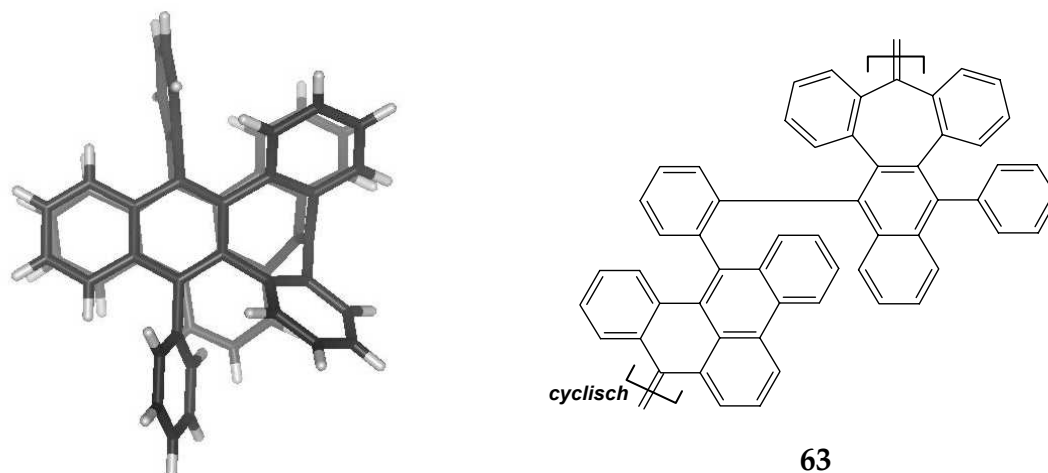
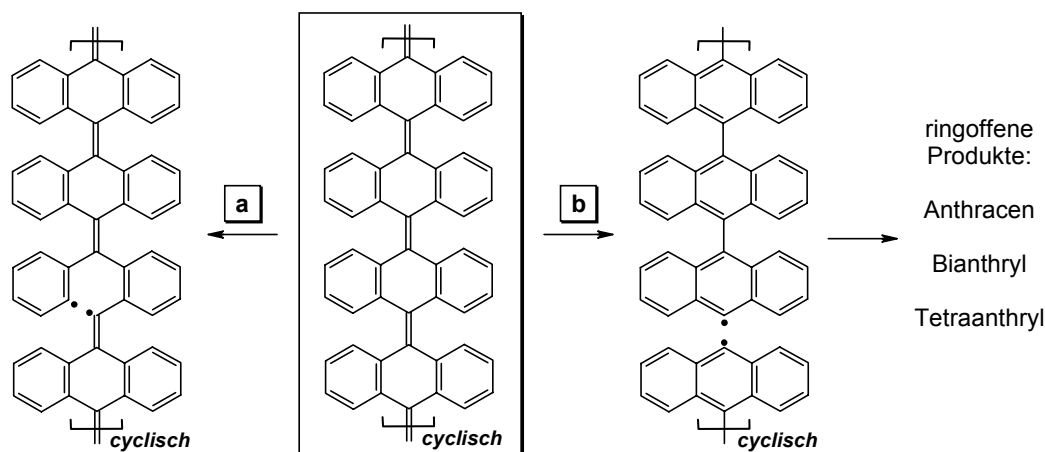


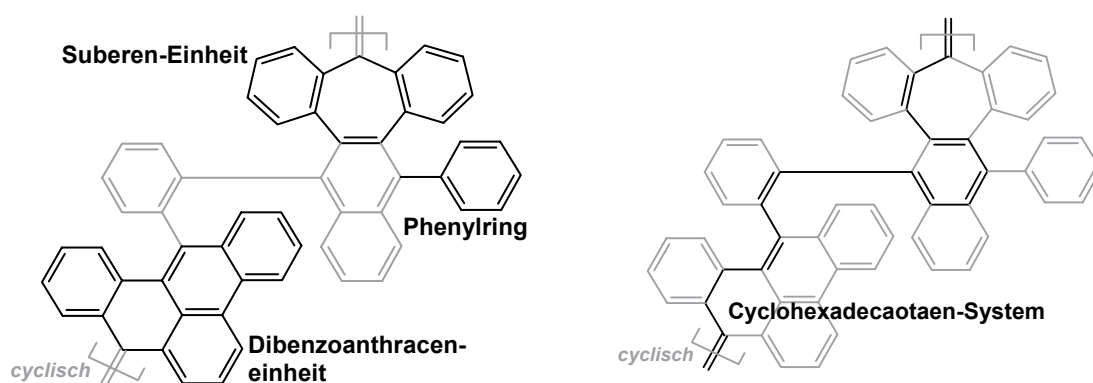
Abbildung 35. Struktur des Pyrolyseprodukts **63**, das als Kristallstruktur erhalten wurde.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist mehr als überraschend. Es findet sich zwar eine geschlossene Verbindung, allerdings sind unerwartete und nicht einfach zu erklärende Umlagerungen eingetreten. Die Struktur ist in *Abbildung 35* dargestellt: Es treten sowohl eine einzelne Phenylgruppe als auch eine Suberen-Einheit auf, die nur erklärt werden können, wenn ein radikalischer Mechanismus angenommen wird. Pericyclische Umlagerungen sollten nicht zu einem solchen Produkt führen.



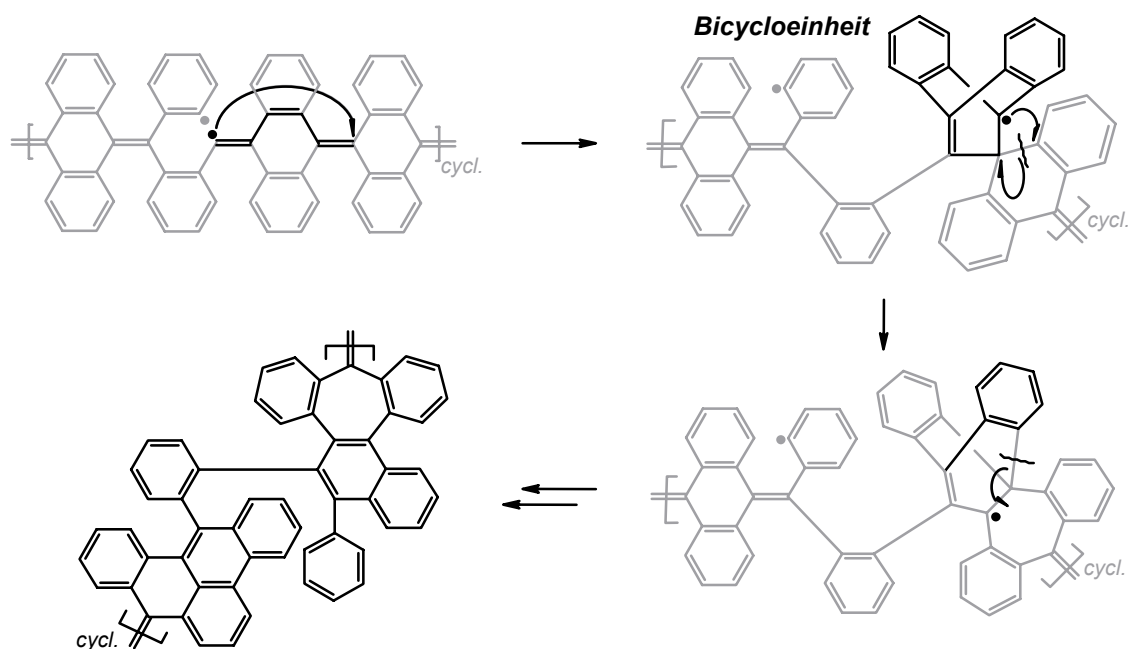
Schema 45. Mögliche radikalische Bindungsbrüche bei der Pyrolyse des Tetramers **2**: **(a)** Bindungsbruch zwischen Phenylring und chinoider Doppelbindung; **(b)** Bindungsbruch der chinoiden Doppelbindung, der zu ringoffenen Produkten wie beispielsweise Anthracen, Bianthryl und Tetraanthryl führt.

Unter der Annahme, dass keine Phenylringe gespalten werden, muss der erste Schritt der Umlagerung entweder ein Bindungsbruch der chinoiden Doppelbindung oder ein Bindungsbruch zwischen Phenylring und Doppelbindung sein (*Schema 45*). Im ersten Fall werden die bekannten Produkte wie Anthracen, Bianthryl und Tetraanthryl erhalten. Gleichzeitig wird Spannungsenergie abgebaut. Der zweite Fall muss somit zu unserem Produkt führen. Da immer noch ein gürtelförmig konjugiertes System vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass das mittlere konjugierte Cyclohexadecaoten-System noch vorhanden sein sollte und es nur zu einer Umlagerung der Phenylgruppen gekommen ist. Tatsächlich lässt sich ein solches Ringsystem in dem Pyrolyseprodukt **63** finden (*Schema 46*).



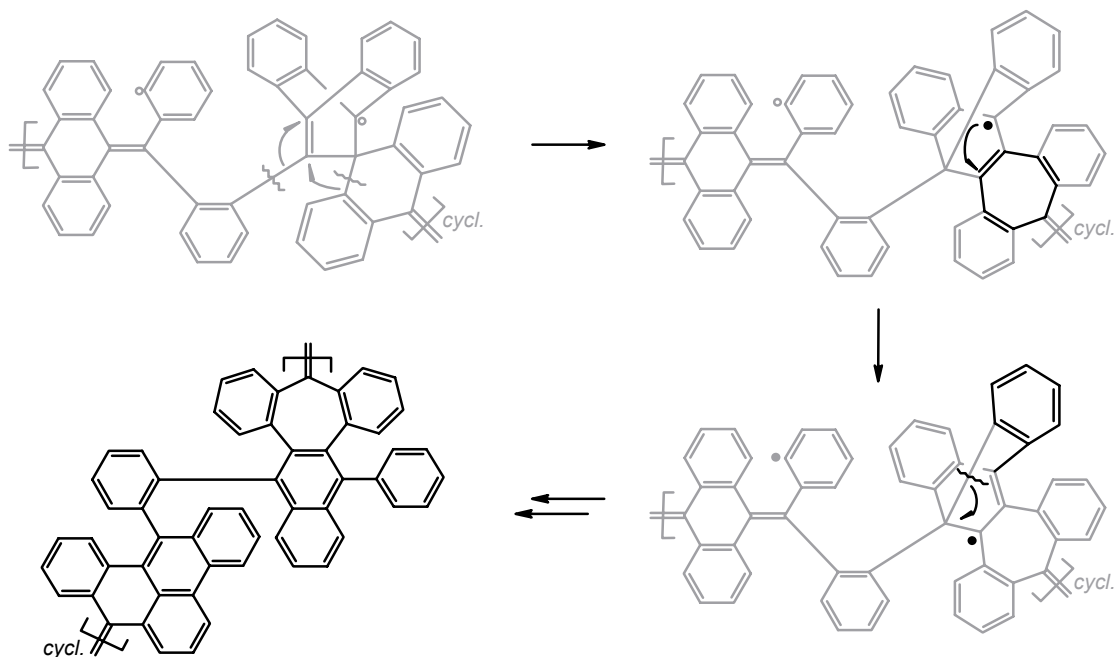
Schema 46. Verschiedene charakteristische Einheiten in dem Pyrolyseprodukt **63**.

Wenn jetzt die neuen Verknüpfungen näher betrachtet werden, kann der mögliche nächste Reaktionsschritt der Umlagerung gefunden werden. Das Radikal muss an der ϵ -Position ausgehend vom ursprünglichen Bindungsbruch angreifen, um dort eine neue Bindung zu knüpfen. Der Angriff über fünf Bindungen sieht im ersten Moment relativ weit aus, aber da es sich um ein röhrenförmiges Molekül handelt, beträgt der Abstand nur etwa 4.7 Å, zudem kann sich ein relativ stabiles, dem Triptycen vergleichbares bicyclisches System ausbilden. Die andere Radikalposition ist jetzt genau in der Position, um die Dibenzoanthraceneinheit auszubilden.



Schema 47. Möglicher Mechanismus der radikalischen Umlagerung über eine Bicycloeinheit, die allerdings zum falschen Isomer führt.

Das eigentliche Problem liegt im nächsten Reaktionsschritt. Es wäre zu erwarten, dass es zu einer 1,2-Wanderung des Brückenkopfradikals unter Ringerweiterung kommt und sich der Siebenring ausbildet. Durch einen weiteren Bindungsbruch und Übertragung eines Wasserstoffatoms (aus der Dibenzoanthraceneinheit) würde auch die Phenylgruppe entstehen. Damit sind zwar alle entscheidenden Fragmente erzeugt worden, aber leider wird nicht das experimentell nachgewiesene Produkt erhalten, sondern ein Isomer des isolierten Produkts (*Schema 47*). Im letzten Schritt muss deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden: Es ist unwahrscheinlich, dass das ringförmige System - wenn auch nur kurzzeitig - geöffnet würde und wegen der Ringspannung ein nachfolgender Ringschluss kaum noch stattfinden kann. Vermutlich tritt eine Reaktionskaskade ein, in der mehrere Bindungen hintereinander gebrochen und wieder geschlossen werden, ohne dass es zu einer spontanen Ringöffnung kommt. Ein wahrscheinlicher Vorschlag für den Mechanismus ist in *Schema 48* dargestellt. Alternative Reaktionswege sind noch wesentlich komplizierter, so dass davon ausgegangen werden kann, dass dieser Reaktionspfad am besten die Bildung des Pyrolyseprodukts **63** beschreibt.



Schema 48. Mögliche Reaktionskaskade, die zum eigentlichen Isomer **63** führt.

Die Röntgenstruktur und der postulierte Mechanismus zeigen, dass bei der Pyrolyse eine Vielzahl verschiedener und vor allem unerwarteter Wege eingeschlagen werden kann. Damit ist es im nachhinein nicht verwunderlich, dass sehr viele Produkte gebildet werden, bei denen Umlagerungen anstelle der gewünschten Dehydrocyclisierung beobachtet werden. Zwar werden massenspektrometrisch Wasserstoffabspaltungen nachgewiesen, diese sind aber höchstwahrscheinlich Dehydrocyclisierungen aus den Umlagerungsprodukten. Eine Aufklärung der anderen Produkte, die nur mit Massenausbeuten von maximal 2 % auftreten, war nicht möglich; es konnten keine weiteren Kristallstrukturanalysen trotz mehrfacher Kristallisationsansätze mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und Methoden erhalten werden. Eine Strukturaufklärung nur mit Hilfe von Massenspektren, ^1H -NMR und eventuell ^{13}C -NMR scheint bei den auftretenden komplexen Umlagerungen, den geringen Mengen und der schwierigen Abtrennung unmöglich.

5.4 Pyrolysen Octa-*tert*-butyltetramer 49

Da die Pyrolyse des Tetramers **2** vorwiegend zum Bruch eines zentralen chinoiden Sechsrings führt statt zur Dehydrocyclisierung, ist die Pyrolyse des Octa-*tert*-butyltetramers **49** durchaus eine Alternative. Hier könnten ähnliche Reaktionen auftreten, die SCOTT und HAGEN bei der Darstellung von C₆₀ beobachtet haben (vgl. Kapitel 4.4). Unter der Annahme, dass durch die Pyrolyse ein homolytischer Bindungsbruch zwischen dem Aromaten und den *tert*-Butylgruppen eintritt, der zu stabilen Radikalen führt, kann dort eventuell auch eine Wanderung des Radikalzentrums in die Fjord-Region eintreten. Damit würden die Radikalzentren genau an die Positionen verschoben werden, die zur Darstellung des Picotubes **3** notwendig wären. Da eine Trennung der einzelnen Isomere des Octa-*tert*-butyltetramers **49** relativ schwierig ist, wurde zunächst auf eine Trennung vor der Pyrolyse verzichtet.

Unter der Annahme, dass die Pyrolysen einigermaßen vergleichbar sind, muss nur die Temperatur der Pyrolyse variiert werden. Es ist zu erwarten, dass für die postulierte Reaktion wesentlich niedrigere Temperaturen benötigt werden. Diese Vermutung kann auch im Experiment bestätigt werden. Während das Tetramer **2** bis 700 °C stabil ist, tritt beim Octa-*tert*-butyltetramer **49** schon eine Reaktion bei ca. 500 °C ein. Bei 720 °C kann eine vollständige Umsetzung des Edukts beobachtet werden, aber auch hier tritt wie bei der Pyrolyse des Tetramers **2** ein starker graphitähnlicher Niederschlag auf.

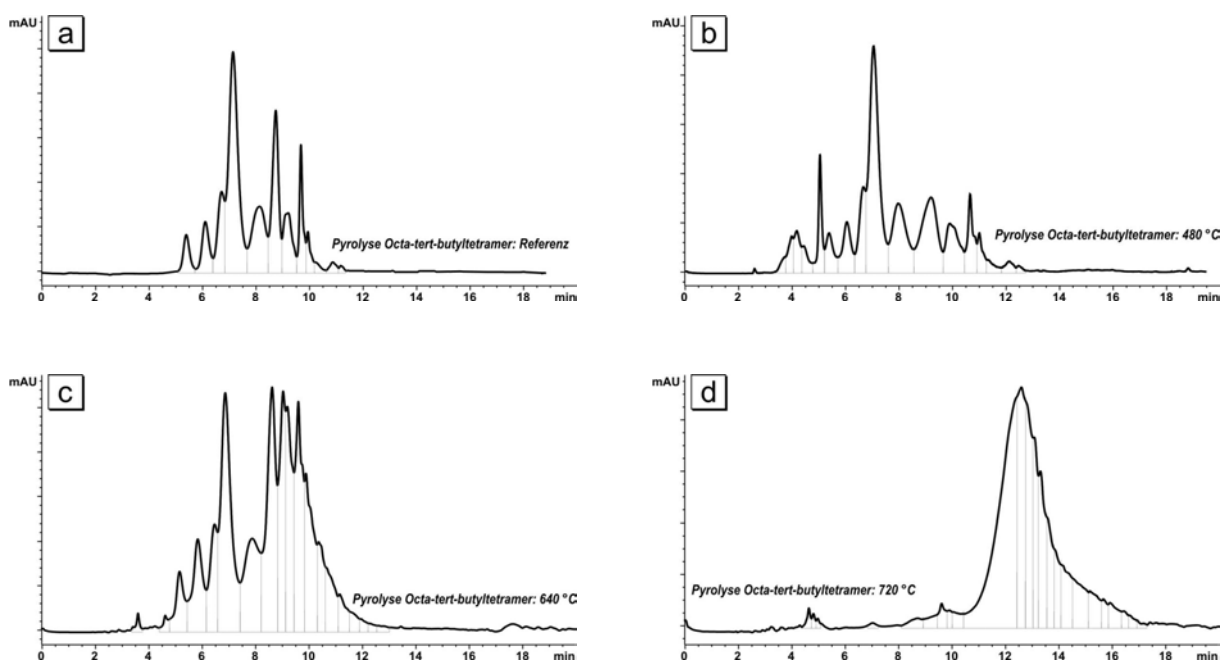


Abbildung 36. HPLC der Pyrolysen von Octa-*tert*-butyltetramer: (a) Referenz; (b) 480 °C; (c) 640 °C; (d) 720 °C.

Trotz intensiver Bemühungen konnten keine definierten Produkte isoliert oder charakterisiert werden. Es werden mehrere Produkte beobachtet, die ähnliches Laufverhalten bei der HPLC zeigen und somit nicht voneinander getrennt werden können. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen, dass zunächst die *tert*-Butylgruppen abgespalten werden: Bei 620 °C werden neben den Eduktpeak von $m/z = 1153.9$ noch weitere Peaks bei $m/z = 1096.9$ sowie $m/z = 1041.8$ gefunden, die jeweils einer bzw. zwei Abspaltungen von *tert*-Butylgruppen entsprechen. Die Untersuchung der Rohprodukte bei 720 °C hingegen liefert keine Hinweise auf einen möglichen Picotube 3 mit $m/z = 688$; es wird nur ein Hauptpeak bei $m/z = 207$ (EI) bzw. $m/z = 223$ (CI) beobachtet, keinerlei Peaks im Bereich $m/z > 688$. Dies weist auf eine mögliche Fragmentierung des Edukts hin und nicht auf eine mögliche Bildung von röhrenförmigen Verbindungen. Es muss leider davon ausgegangen werden, dass zunächst zwar eine Abspaltung einzelner *tert*-Butylgruppen eintritt. Durch die vorhandenen Bedingungen ist es aber nicht möglich, eine vollständige Umsetzung zum Picotube 3 zu erreichen, da vorher eine Fragmentierung der Zwischenstufen eintritt.

5.5 Pyrolysen Kammerphan 32

Als weitere Dehydrocyclisierungsreaktion wurde die Flash-Vakuum-Pyrolyse des Kammerphans **32** untersucht. Im Gegensatz zum Tetramer **2** bzw. Octa-*tert*-butyltetramer **49** ist diese Reaktion nach theoretischen Berechnungen exotherm; Dehydrocyclisierungen sollten somit wesentlich leichter möglich sein. Auch hier wurde nur die Pyrolysetemperatur variiert und die Ergebnisse von Druck, Trägergasstrom und Katalysatoren von den Pyrolysen des Tetramers **2** übernommen. Auch hier lag wie bei den Pyrolysen des Octa-*tert*-butyltetramers **49** die Vermutung nahe, dass nicht ganz so hohe Temperaturen wie bei der Pyrolyse des Tetramers benötigt werden sollten.

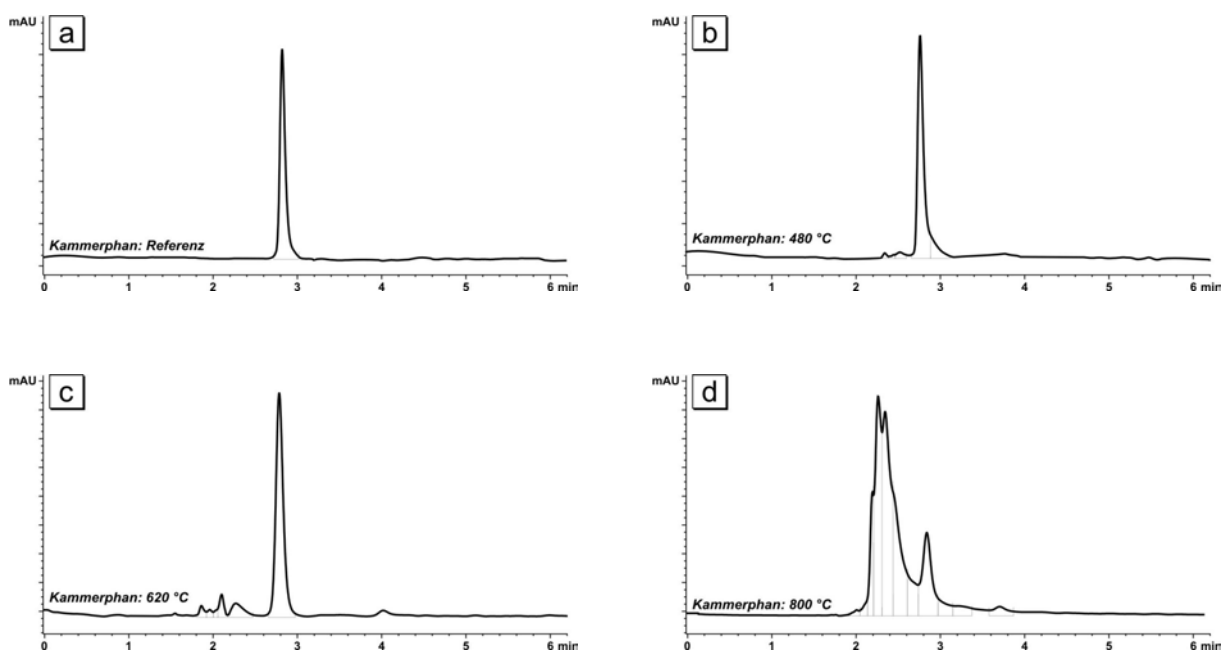
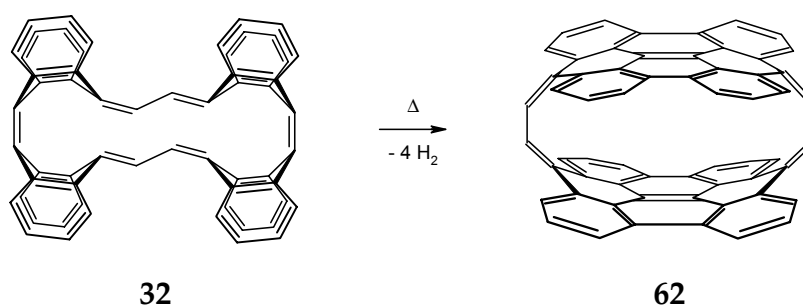


Abbildung 37. HPLC der Pyrolysen von Kammerphan **32**: (a) Referenz; (b) 480 °C; (c) 620 °C; (d) 800 °C.

Diese Vermutung kann aber nicht bestätigt werden. Ähnlich wie beim Tetramer **2** wird auch hier eine Umsetzung erst ab Temperaturen um 700 °C beobachtet. Unterhalb dieser Temperatur kann das Kammerphan **32** quantitativ wieder zurückgewonnen werden. Leider wird auch hier kein einheitliches Produkt beobachtet, sondern eine Vielzahl unterschiedlicher Isomere. Dies bei diesen Temperaturen nicht weiter

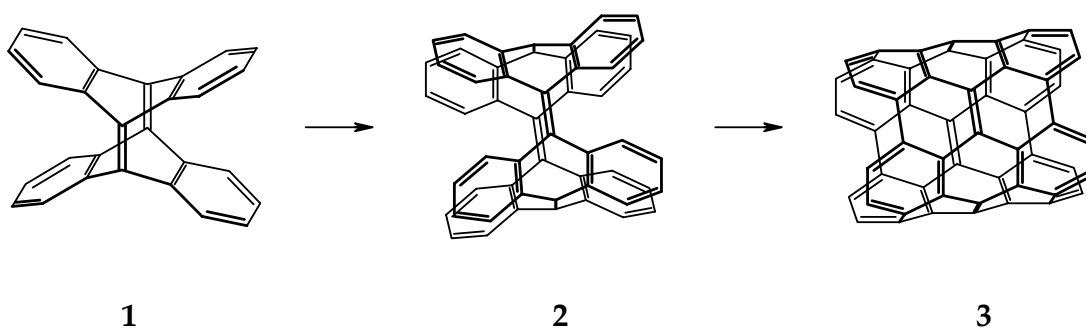
verwunderlich, da davon ausgegangen werden muss, dass auch beim Kammerphan **32** bei diesen Temperaturen Umlagerungen eintreten. Da aber aufgrund der schwierigen Trennung bei der Synthese des Kammerphans **32** leider nicht die Mengen an Edukt vorhanden waren, die für präparative Pyrolysen notwendig sind, ist eine Strukturauflärung der Produkte nicht möglich. Massenspektrometrische Untersuchungen liefern auch keine Hinweise, dass sich bei der Reaktion das Sandwichphan **62** mit $m/z = 748$ gebildet hat.



Schema 49. Dehydrocyclisierung des Kammerphans **32** zu dem Sandwichphan **62**.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Darstellung, Charakterisierung und Reaktionen des Tetramers **2**. Dabei stand vor allem die Dehydrocyclisierung zu einem Picotube **3** im Mittelpunkt. Dieses Molekül kann als kurzer Abschnitt eines (4,4)-armchair-Nanotubes betrachtet werden und bietet sich als lösliche Modellverbindung für die größeren Nanotubes zu weiteren Nanotube-Synthesen und zur Untersuchung der physikalischen und elektronischen Eigenschaften an. Ausgehend von einer verbesserten Synthese von Tetradehydrodianthracen **1** wurde die photochemische Dimerisierung zum Tetramer **2** optimiert. Dabei wurden zwei Belichtungsapparaturen entwickelt, die eine Belichtung in Suspension ermöglichen. Während bei der ersten Methode eine zweiphasige Lösung von Benzol mit einer perfluorierten Verbindung eingesetzt wurde, wurde im zweiten Fall der Einsatz von Ultraschall bei der Belichtung genutzt.



Schema 50. Photochemische Dimerisierung und Dehydrocyclisierung zum Picotube **3**.

Das Tetramer **2** an sich zeigt einige interessante Eigenschaften. So liegt ein schneller Konformationswechsel zwischen zwei automeren Strukturen vor, der im zeitlichen Mittel auf der NMR-Zeitskala zu einem Spektrum führt, welches einer D_{4h} -symmetrischen Struktur entspricht. Erst mit Hilfe eines Vergleichs von berechneten mit experimentellen Tieftemperatur-Matrix-IR-Spektren konnte die D_{2d} -Struktur nachgewiesen werden. Auch die Komplexieigenschaften sind interessant und bieten potentielle Anwendungsmöglichkeiten. Es konnte ein stabiles Tetraanion nachgewiesen werden, das als Komplex mit vier Lithium-Kationen vorliegt. Die dabei auftretende Struktur ist vergleichbar mit einem schon bekannten Silberkomplex des Tetramers^[38]: In beiden Fällen tritt eine Komplexierung der Kationen im Inneren des Tetramers **2** auf. Im Tetraanion **37** sind zwei weitere Lithiumatome koordinativ an zwei Doppelbindungen von außen gebunden. Weitere Untersuchungen in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis RABINOVITZ sind geplant, insbesondere die Koordination von Übergangsmetallen.



Abbildung 38. Struktur des Tetraanions **37** nach experimentellen und berechneten Daten.

Für die Untersuchungen der Reaktivität des Tetramers **2** musste zunächst die Analytik optimiert werden, wobei in den meisten Fällen der Einsatz von HPLC zur Trennung der Reaktionsprodukte notwendig ist. Einige Schwierigkeiten bei der Analytik, die sich aufgrund von Löslichkeitsproblemen ergaben, konnten durch Einsatz exotischer Lösungsmittel wie Arsentrichlorid umgangen werden. Wie zu erwarten war,

ist die Reaktivität der chinoiden Doppelbindungen im Gegensatz zum Tetradehydrodianthracen **1** sehr gering. Weder Cycloadditionen, Epoxidierungen noch Hydrierungen konnten unter normalen Bedingungen beobachtet werden. Somit beschränkt sich die Reaktivität des Tetramers **2** hauptsächlich auf Substitutionsreaktionen an den aromatischen Ringen.

Dabei treten allerdings Probleme auf, da eine Vielzahl verschiedener Isomere gebildet werden kann. So führen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte Bromierungsreaktionen bisher leider nicht zu definierten isolierbaren Produkten. Bei der FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion mit *tert*-Butylchlorid/Aluminiumchlorid entstehen mehrere Isomere, die durch HPLC getrennt werden konnten. Drei der Isomere wurden charakterisiert. Eines besitzt die seltene chirale Punktgruppe D_4 ; die Enantiomere konnten durch HPLC an einer chiralen stationären Phase getrennt werden. Diese Ergebnisse zeigen anschaulich die Schwierigkeiten in der Kontrolle der Regiochemie, die sich bei den Substitutionsreaktionen mit Tetramer **2** ergeben. Einige interessante Reaktionen im Hinblick auf mögliche Dehydrocyclisierungen zum röhrenförmigen Molekül **3** sind noch nicht vollständig optimiert. Vorrangig ist dabei die Bromierung und Nitrierung, die möglicherweise Produkte liefert, die in der Dehydrocyclisierung eingesetzt werden können.

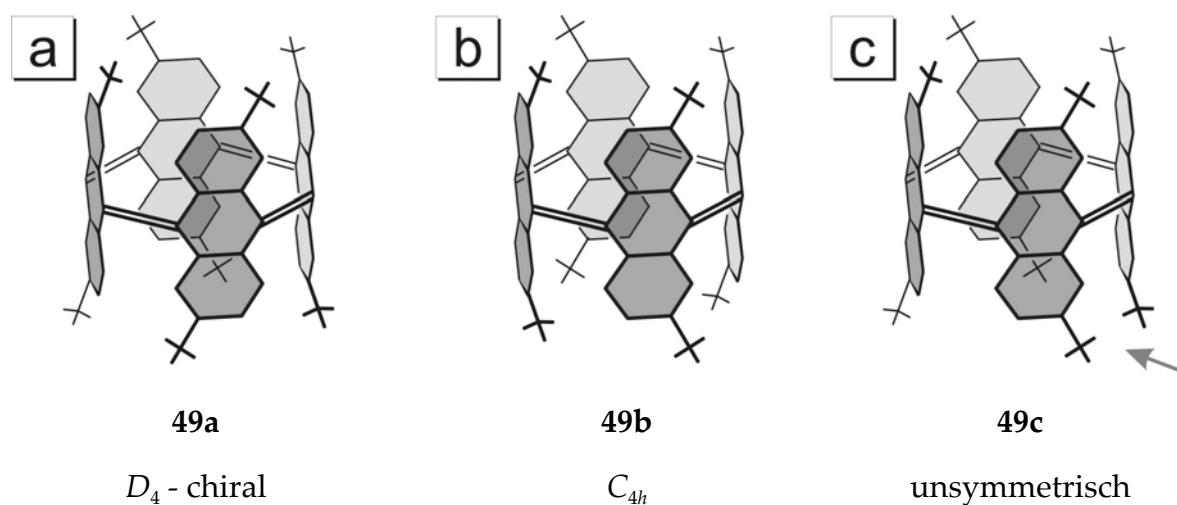


Abbildung 39. Verschiedene isolierte Isomere von Octa-*tert*-Butyltetramer **49**.

Zunächst wurden Dehydrocyclisierungsversuche ausgehend vom unsubstituierten Tetramer **2** durchgeführt. Aufgrund theoretischer Berechnungen war von Anfang an klar, dass die Dehydrocyclisierungen nicht einfach werden würden. Mit einer relativen Enthalpiedifferenz von $+205.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Reaktion des Tetramers **2** zum Picotube **3** hatten Versuche in Lösung wie die photochemische Dehydrocyclisierung mit Iod oder die SCHOLL/KOVACIC-Reaktion kaum Chancen auf Erfolg, was die experimentellen Ergebnisse auch bestätigten. Als einzig erfolgversprechende Variante blieb damit nur die Dehydrocyclisierung durch Pyrolyse. Dazu wurde ein präparativer Aufbau entwickelt, der es ermöglichte, sowohl Temperatur, Druck als auch Trägergasstrom genau einzustellen. Nach Optimierung der Bedingungen konnten Pyrolysen im präparativen Maßstab durchgeführt werden, die zu einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte führten. Die Trennung der einzelnen Produkte war allerdings mit großen Schwierigkeiten verbunden. Einige Nebenprodukte wie Anthracen **4**, Bianthryl **34** und Tetraanthryl **38** konnten mit Hilfe der HPLC und der UV-Spektren identifiziert werden. Diese Produkte sind durch Spaltung der chinoiden Doppelbindungen in der zwölfgliedrigen "Taille" von Tetramer **2** entstanden.

Das Hauptprodukt der Pyrolyse (*Abbildung 40*) ist vermutlich durch Spaltung einer der chinoiden Doppelbindungen benachbarten C-C-Einfachbindung und nachfolgender Umlagerung entstanden. Die Struktur der Verbindung konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

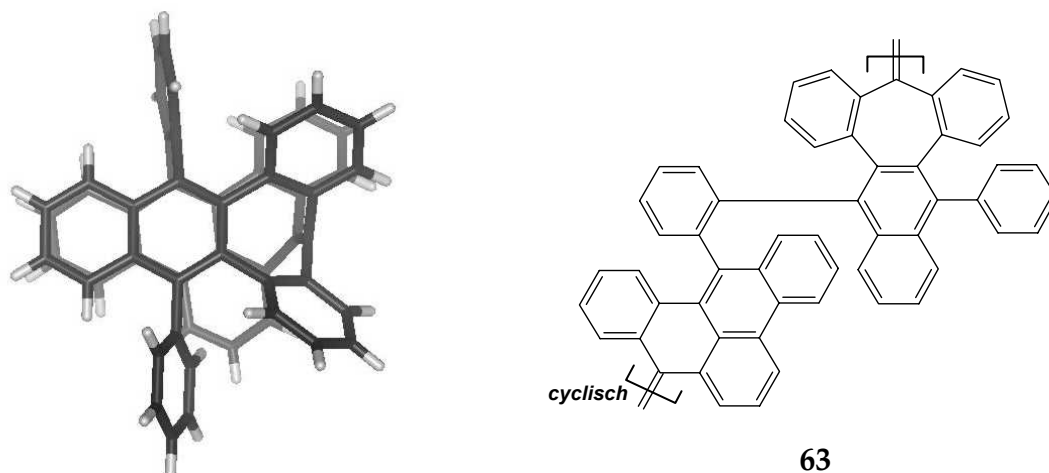


Abbildung 40. Struktur und Röntgenstruktur von **63**.

Die erhoffte Dehydrocyclisierung hatte demnach nicht stattgefunden. Das Hauptprodukt **63** kann sich nur über einen mehrstufigen radikalischen Mechanismus gebildet haben. Es liegt zwar noch ein 16- π -Perimeter vor; allerdings kann aus diesem Molekül durch Dehydrocyclisierung leider nicht mehr das eigentliche Zielmolekül, der Picotube **3**, gebildet werden.

Wenn auch die Synthese der eigentlichen Zielverbindung, des Picotubes **3**, nicht gelungen ist, liefern die Ergebnisse durchaus Anhaltspunkte für das weitere Vorgehen. Es muss das Ziel weiterer Versuche sein, größere Ringsysteme aufzubauen, da Berechnungen zeigen, dass die Cyclisierungsreaktionen mit fortschreitender Ringgröße exotherm werden. Als Alternativrouten bieten sich dann entweder die McMurry-Reaktion oder die Metathesereaktion unter GRUBBS-Katalyse an.

Auf dem Weg zur Synthese von längeren Kohlenstoff-Nanotubes sollte es möglich sein, das Tetramer **2** als "Keim" zum Wachstum für längere Röhren nach dem bekannten CVD-Verfahren zu verwenden. Damit wäre ein Weg zur gezielten Synthese von Nanotubes eröffnet.

7. Experimenteller Teil

7.1 Analytik und allgemeine Arbeitsmethoden

NMR: Die ^1H -NMR und ^{13}C -NMR wurden wenn nicht anders angegeben in Deuterochloroform (CDCl_3) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gemessen. Für die Multiplizitäten und Signalformen in den ^1H -NMR-Spektren werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal. Für Spektren höherer Ordnung werden die angenäherten Signalformen angegeben. Verwendete Spektrometer:

BRUKER AC 200 ^1H -NMR (200.1 MHz) ^{13}C -NMR (50.3 MHz)

BRUKER ARX 300 ^1H -NMR (300.1 MHz) ^{13}C -NMR (75.5 MHz)

BRUKER DRX 400 ^1H -NMR (400.1 MHz) ^{13}C -NMR (100.6 MHz)

BRUKER DRX 500 ^1H -NMR (500.1 MHz) ^{13}C -NMR (125.8 MHz)

MS: Es wurde wenn nicht anders angegeben die Elektronenstoß-Ionisationsmethode EI (70 eV) verwendet und die Intensitäten in % relativ zum Basispeak angegeben. HR-MS-Messungen wurden nach der *peak-matching*-Methode durchgeführt. Verwendete Geräte:

FINNIGAN MAT 8430

FINNIGAN MAT 8200/8230

IR: Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten, Feststoffe als KBr-Presslinge gemessen. Für die Intensitäten der Banden sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit. Verwendetes Spektrometer:

NICOLET FT-IR-Spektrometer 320

UV/Vis: Die UV-Spektren wurden in Quarzküvetten mit einer Dicke von 10 mm aufgenommen. Verwendetes Spektrometer:

HEWLETT-PACKARD Diode Array Spektrometer 8542A

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren mit einem MelTemp II von LABORATORY DEVICES bestimmt und sind unkorrigiert.

Elementaranalyse: CARLO-ERBA Elemental Analyzer 1106

X-Ray: Die Röntgenstrukturen wurden auf einem STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS) mit Molybdän-K_α-Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS-97^[130].

HPLC: Es wurde ein analytisches System HEWLETT-PACKARD/AGILENT Serie 1100 mit Vakuumentgaser, quaternärer Pumpe, manuellen Injektor bzw. Autosampler und Dioden-Array-Detektor eingesetzt. Die angegebenen Retentionszeiten sind nicht kalibriert und quantifiziert. Für analytische Messungen wurden nur entsprechend reine HPLC-Lösungsmittel verwendet. Verwendete Trennsäulen:

LiChrospher Si 60 (5 µm) 250*4 mm mit 4*4 mm Vorsäule

LiChrospher RP-18 (5 µm) 250*4 mm mit 4*4 mm Vorsäule

MZ-Gel SDplus (5 µm) 300*8 mm^[131]

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet^[132]. Die Ausgangsmaterialien wurden von den Firmen ALDRICH, ACROS-ORGANICS, FLUKA, MERCK, ROTH und RIEDEL-DE HAËN bezogen.

Reaktionskontrolle wurde durch Dünnschichtchromatographie mit Aluminiumplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ und Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ der Firma MERCK oder auf Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma MACHEREY-NAGEL durchgeführt. Alle chromatographischen Auftrennungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, durch Flash-

Säulenchromatographie (FLC) mit entsprechenden Glassäulen. Als stationäre Phase wurde entweder Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040-0.063 mm) oder Aluminiumoxid 60 aktiv basisch (0.063-0.200 mm) der Firma MERCK verwendet. Wenn nötig wurde die Trennleistung durch Anwendung eines Gradienten-Elutionsverfahrens erhöht. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich die R_f -Werte auf das Lösungsgemisch Pentan:Dichlormethan = 2:1.

Präparative Trennungen mittels HPLC wurde mit folgenden Geräten der Firma GILSON/ABIMED durchgeführt: Masterpumpe M305 und Elutionspumpe M306 jeweils mit Pumpenkopf 50 SC; UV-Detektor 117 mit präparativer Durchflusszelle (Zellvolumen 1.6 μ L, Lichtweg: 0.05 mm). Als Säulen wurden verwendet:

Dynamax Si 60 (8 μ m)	250*41.4 mm der Firma RAININ
Kieselgel Si 100 (12 μ m)	250*20 mm der Firma MZ-ANALYSENTECHNIK
Kromasil 100 C18 (13 μ m)	250*20 mm der Firma MZ-ANALYSENTECHNIK
PSS-SDV-Gel 100 Å (13 μ m)	250*20 mm der Firma MZ-ANALYSENTECHNIK

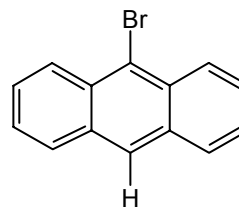
Die Belichtungsversuche wurden entweder mit einem Quecksilberhochdruckstrahler HERAEUS TQ 150 (150 W), HERAEUS TQ 718 (700 W) oder mit einem Quecksilber- niederdruckstrahler HERAEUS TNN 15/32 (15 W) durchgeführt.

Die Pyrolyseversuche wurden mit einem Röhrenofen THERMOLYNE 21100 (1300 W) und Quarzrohren mit 16 mm Innendurchmesser durchgeführt. Für das Hochvakuum wurde eine VACCUBRAND RE8 Ölpumpe benutzt, das Vakuum über eine Regeleinheit der Firma MKS INSTRUMENTS bestehend aus einem Druckregler 651C, einem Drosselventil 253B und einem Absolutdruckaufnehmer BARATHRON 722A variiert. Der Trägergasstrom wurde über eine Regeleinheit PR4000S mit einem Gasflussregler 1179, ebenfalls von der Firma MKS INSTRUMENTS, kontrolliert. Für die Sublimation der Proben wurde eine Heizleitung des Typs KMV-8 der Firma ISOPAD verwendet. Der Aufbau wurde schematisch in *Abbildung 29* dargestellt.

7.2 Synthesen der Ausgangsverbindungen

7.2.1 Synthese von Bromantracen 5

Variante A:^[133] 126.0 g (0.706 mol) Anthracen **4** werden in 1000 mL Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter starken Rühren bei -6 °C 35 mL (0.679 mol) Brom, gelöst in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff, zugetropft. Nach einer 1 h wird die Reaktionsmischung filtriert und der gelbliche Filtrerrückstand mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Nach Trocknen an der Luft über Nacht wird der gelbliche Rückstand in 900 mL Toluol suspendiert, mit 1.8 g Phenol versetzt, der Kolben mit einem Trockenrohr verschlossen und bei Raumtemp. 5 d gerührt. Die dunkel verfärbte Lösung wird unter Rühren 4 h im Wasserbad auf 60 °C erwärmt, um entstandenes HBr auszutreiben. Nach Zugabe von 300 mL 1M Natriumhydrogencarbonatlösung wird das Toluol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Der erhaltene gelbliche Rückstand wird mit etwas Wasser gewaschen und mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Es werden hellgelbe bis hellgrüne Kristalle erhalten.



4

Ausbeute: 145.0 g (0.564 mol, 80 %).^[133]

Variante B:^[44] 50.0 g (0.280 mol) Anthracen **4**, 50.0 g (0.280 mol) *N*-Bromsuccinimid und ein Spatel Iod werden in 400 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und vorsichtig auf Rückfluss erhitzt. Nach 8 h unter Rückfluss wird die Suspension heiß filtriert, um entstandenes Succinimid abzutrennen. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung, Natriumsulfitlösung und Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel wird der Rückstand mehrmals aus Ethanol umkristallisiert. Es werden hellgelbe bis hellgrüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: 54.0 g (0.210 mol, 75 %).^[44]

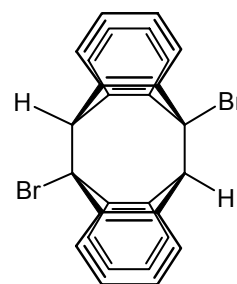
Daten für Bromanthracen 5:**Schmp.:** 98 - 100 °C.^[133]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.49 (dd, ³J = 9.1 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, 2 H; H-1,8), 8.39 (s, 1 H; H-10), 7.96 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, 2 H; H-4,5), 7.58 (ddd, ³J = 9.1 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, 2 H; H-2,7), 7.47 (ddd, ³J = 8.5 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁵J = 1.2 Hz, 2 H; H-3,6).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 132.12 (s; C-8a,9a), 130.52 (s; C-4a,10a), 128.52 (d; C-4,5), 127.58 (d; C-1,8), 127.11 (d; C-2,7), 126.97 (d; C-10), 125.63 (d; C-3,6), 122.29 (s; C-9).

7.2.2 Synthese von 9,10'-Dibromdianthracen 6^[analog 39]

80.0 g (0.311 mol) 9-Bromanthracen **5** werden in 1000 mL Toluol gelöst und in einem geschlossenem Gefäß einen Monat mit einer Pflanzenlichtlampe (OSRAM HQL-R De Luxe; 80 W) bestrahlt. Die sich gebildeten leicht grünlichen Kristalle (30 g) werden abgetrennt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält 9,10'-Dibromdianthracen als farblose Kristalle.

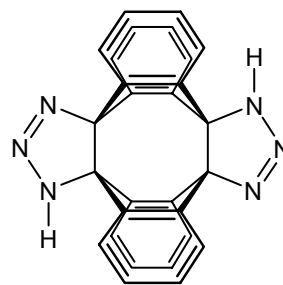
**6****Ausbeute:** 37.3 g (0.073 mol, 47 %).^[39]**Schmp.:** 205 °C.^[39]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.74 (d, ³J = 7.6 Hz, ⁵J = 1.5 Hz, 4 H; CH arom.), 6.86-6.97 (m, 12 H; CH arom.), 5.33 (s, 2 H; CH aliph.).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 142.54 (s), 130.52 (s), 128.52 (d), 127.58 (d), 127.11 (d), 126.97 (d), 125.63 (d), 122.29 (s; C-Br).

7.2.3 Synthese von Bistriazolindianthracen 9^[37]

14.06 g (0.027 mol) 9,10'-Dibromdianthracen **6** werden mit 48.9 g (0.752 mol) Natriumazid in 700 mL DMSO suspendiert. Nach 1 h werden 24.4 g (0.218 mol) Kalium-*tert*-butanolat, gelöst in 300 mL DMSO, zugetropft; nach einiger Zeit verfärbt sich die Lösung. Die Reaktionsmischung wird 14 d bei 30-35 °C gerührt und danach auf Eiswasser gegossen. Der sich dabei bildende leicht bräunliche Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser basenfrei gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet (12 h). Der erhaltene Feststoff kann ohne weitere Trennung direkt in den nächsten Syntheseschritt eingesetzt werden.

**9**

Ausbeute: 12.93 g. Es wird quantitative Umsetzung angenommen; die Differenz zur theoretischen Ausbeute (11.70 g) besteht aus Wasser.^[37]

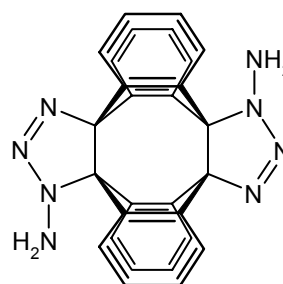
Schmp.: 155 °C (Zers.).^[37]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 11.89 (s, 2 H; N-H), 7.02 (d, ³*J* = 6.0 Hz, 4 H; CH arom.), 6.95-6.85 (m, 12 H; CH arom.).^[37]

IR (K r, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3300, 3080 (m; C-H arom.), 1460, 1400 (m; C=C arom.), 1030 (s; C-N), 740 (s; C-H arom.).^[37]

7.2.4 Synthese von *N*-Aminobistriazolindianthracen 10^[37]

In einem 1000 mL Dreihalskolben mit Tropftrichter und KPG-Rührer werden 7.58 g (0.158 mol) Natriumhydrid (50 % in Mineralöl) in 100 mL Dimethoxyethan (DME) suspendiert. Im Ultraschallbad werden portionsweise 12.93 g (entspricht 0.027 mol) Bistriazolindianthracen **9** dazugegeben. Nach Ende der Gasentwicklung wird noch 1 h weiter unter Ultraschall

**10**

gerührt. Zu der gräulichen Lösung wird eine gekühlte Lösung von 16.7 g (83.8 mmol) O-Mesitylsulfonylhydroxylamin (CARPINO's Reagenz) (**11**) in 100 mL DME unter Ultraschall zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird die jetzt bräunlich-gelbliche Lösung noch 15 min gerührt und danach über Nacht im Eisfach aufbewahrt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und mit Diethylether gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Der Feststoff wird in 500 mL Wasser aufgeschlämmt, um die anorganischen Salze auszuwaschen, abgetrennt und an der Ölpumpe getrocknet.

Ausbeute: 9.87 g (77 %).^[37]

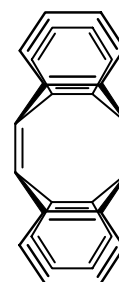
Schmp.: 188-192 °C.^[37]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.02 (br, 4 H; CH arom.), 6.90 (br, 8 H; CH arom.), 6.82 (br, 4 H; CH arom.), 6.30 (br, 4 H; NH₂).^[37]

IR (KBr, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ = 3260, 3240 (s; N-H), 3080 (s; C-H arom.), 1480, 1460 (m; C=C arom.), 1030 (s; C-N).^[37]

7.2.5 Synthese von Tetradehydrodianthracen **1**^[analog 37]

9.87 g (21.1 mmol) *N*-Aminobistriazolindianthracen **10** werden in 150 mL Benzotrifluorid suspendiert. Unter Ultraschall werden 18.7 g (42.2 mmol) Bleitetraacetat (95 %) portionsweise zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Überschüssiges Bleitetraacetat wird mit wenig Ethylenglykol zerstört. Die bräunliche Suspension wird filtriert, der Niederschlag mit Dichlormethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Danach wird der leicht ockerfarbende Feststoff in gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung suspendiert, 30 min gerührt, filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über Nacht getrocknet. Zur Reinigung wird der Feststoff für 3 h in 500 mL Dichlormethan gerührt, filtriert und getrocknet. Nach Umkristallisation aus Toluol erhält man leicht gelbliche, feine Kristalle.



1

Ausbeute: 2.5 g (33 %).

Schmp.: 388 °C.^[37]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.15 (dd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 8 H; CH arom.), 6.89 (dd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 8 H; CH arom.).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 152.2 (s; C=C), 147.0 (s), 125.8 (d), 124.1 (d).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3064, 3037 (m; C-H arom.), 1566 (m), 1449 (s; C=C arom.), 740 (s; C-H arom.), 614 (s) cm⁻¹.^[37]

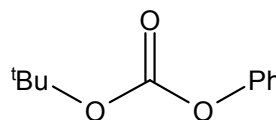
UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 233 (10700), 270 (2500), 282 (1270) nm.^[37]

MS (70 eV): m/z (%): 352 (100) [M⁺].

7.2.6 Synthese von *O*-Mesitylsulfonylhydroxylamin (CARPINO's Reagenz) 11

7.2.6.1 Methode nach CARPINO^[43]

***tert*-Butylphenylcarbonat 13:** Zu einer Lösung von 296.5 g (4.00 mol) *tert*-Butanol, 519.2 g (4.02 mol) Chinolin und 600 mL Dichlormethan werden 500 mL (3.97 mol) Chlorameisensäurephenylester **12** innerhalb von 4-5 h



13

zugetropft, wobei die Temperatur unter 30 °C gehalten wird. Die erhaltene Lösung wird über Nacht stehen gelassen und dann mit soviel Wasser versetzt, dass das ausgefallene Chinolinhydrochlorid vollständig in Lösung gegangen ist. Nach Phasentrennung wird die organische Phase zweimal mit 200 mL Wasser, dann viermal mit 250 mL Salzsäurelösung (5 %) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten.

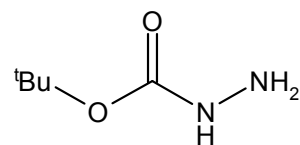
Ausbeute: 499.7 g (2.58 mol; 66 %).^[43]

Sdp.: 105 °C / 1 mbar.^[43]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.40-7.14 (m, 5 H; Phenyl), 1.31 (s, 9 H; *tert*-Butyl).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 151.9 (s; C=O), 151.0 (s; C-O), 129.3 (d; Phenyl), 125.7 (d; Phenyl), 121.1 (d; Phenyl), 83.4 (s; *tert*-Butyl), 27.6 (q; *tert*-Butyl).

***tert*-Butylcarbazinsäure 14:** Eine Mischung aus 499.7 g (2.58 mol) *tert*-Butylphenylcarbonat **13** und 267.5 mL (7.31 mol) Hydrazin (85 %) wird im Wasserbad langsam erhitzt. Bei 75 °C tritt eine spontane Wärmetönung auf; die



14

jetzt klare Lösung wird 12 h weiter bei Raumtemp. gerührt und danach mit 1000 mL Diethylether versetzt. Nach Zugabe einer wässrigen Lösung, die 150 g Kaliumhydroxid enthält, wird diese Mischung 36 h am Perforator mit Diethylether extrahiert. Nach Phasentrennung wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der ölige Rückstand wird im Ölpumpenvakuum destilliert. Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich langsam verfestigt. Die Substanz enthält noch 19 % Phenol, dass aber nicht weiter abgetrennt wird.

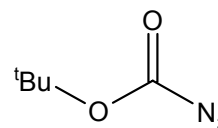
Ausbeute: 328.9 g (2.19 mol; 85 %).^[43]

Sdp.: 85 °C / 1.33 mbar.^[43]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 6.48 (s, 1 H; NH), 3.80 (s, 2H; NH₂), 1.45 (s, 9 H; *tert*-Butyl).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 158.0 (s; C=O), 80.4 (s; *tert*-Butyl), 28.2 (q; *tert*-Butyl).

***tert*-Butylazidoformiat **15**:** In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer und KPG-Rührer werden 264.3 g (2.00 mol) *tert*-Butylcarbazinsäure **14**, 211 mL Eisessig und 315 mL Wasser vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Unter starkem

**15**

Rühren wird eine Lösung aus 144.0 g (2.08 mol) Natriumnitrit in 200 mL Wasser langsam zugetropft. Sobald sich die gelbliche Lösung anfängt, sich dunkel zu verfärben, wird die Zugabe abgebrochen und sofort die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird viermal mit 100 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit 150 mL Wasser und dreimal mit 150 mL einer 1 M Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei 93 mbar destilliert. Es wird eine leicht gelbliche Lösung erhalten.

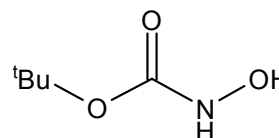
Ausbeute: 154.1 g (1.08 mol; 56 %).^[43]

Sdp.: 71 °C / 93 mbar.^[43]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 1.50 (s, 9 H; *tert*-Butyl).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 156.0 (s; C=O), 84.3 (s; *tert*-Butyl), 28.0 (q; *tert*-Butyl).

***tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbamat **16**:** 100.2 g (1.44 mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in 200 mL Wasser gelöst und im Eisbad gekühlt. Nach Zugabe von 154.1 g (1.08 mol) *tert*-Butylazidoformiat **15** wird unter Rühren bei

**16**

5-10 °C eine kalte Lösung von 194.3 g (4.31 mol) Natriumhydroxid in 400 mL Wasser langsam zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h unter Eiskühlung weitergerührt und danach der entstandene Niederschlag mit 800 mL Wasser wieder aufgelöst. Die Lösung wird zweimal mit 500 mL Diethylether extrahiert, die organischen Phasen verworfen und die wässrige Phase mit 6 N Salzsäure (700 mL)

auf pH 5-6 gebracht. Diese wässrige Phase wird viermal mit je 400 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknen i. Vak. wird ein zähflüssiges Öl erhalten, dass sich bald verfestigt. Der Feststoff wird ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausbeute: 77.9 g (55 %).^[43]

Schmp.: 50 °C.^[43]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.33 (s, 1 H; NH), 7.14 (s, 1 H; OH), 1.47 (s, 9 H; *tert*-Butyl).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 159.0 (s; C=O), 82.0 (s; *tert*-Butyl), 28.0 (q; *tert*-Butyl).

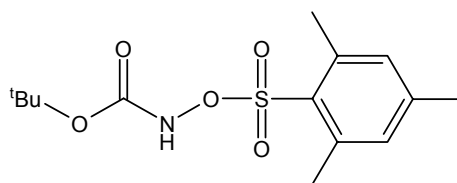
***tert*-Butyl-*N*-mesitylsulfonyloxycarbat 17:**

54.5 g (0.249 mol) Mesitylsulfonsäurechlorid und 33.2 g (0.250 mol) *tert*-Butyl-*N*-hydroxycarbat **16**

werden in 800 mL Diethylether gelöst. Bei 0 °C

werden 35 mL (0.250 mol) Triethylamin zugetropft

und das Reaktionsgemisch weitere 30 min gerührt. Das ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid wird abgetrennt und mit Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden vereinigt und die Lösung zur Hälfte eingengt. Nach Waschen mit Wasser und trocknen über Magnesiumsulfat wird der restliche Diethylether entfernt. Das erhaltene farblose Öl verfestigt sich bald und es wird ein farbloser Feststoff erhalten.



17

Ausbeute: 65 g (83 %).^[43]

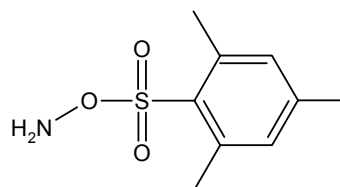
Schmp.: 95 - 100 °C.^[43]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.05 (s, 1 H; NH), 6.95 (s, 2 H; Phenyl), 2.67 (s, 6 H; PhCH₃), 2.32 (s, 3 H; PhCH₃), 1.31 (s, 9 H; *tert*-Butyl).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 154.3 (s; C=O), 144.2 (s; Phenyl), 141.8 (s; Phenyl), 131.5 (d; Phenyl), 128.4 (s; Phenyl), 45.8 (s; *tert*-Butyl), 27.6 (CH₃; *tert*-Butyl), 22.9 (q; PhCH₃), 20.9 (q; PhCH₃).

O-Mesitylsulfonylhydroxylamin (CARPINO's Reagenz) 11:

Bei 5 °C werden zu 110 g Trifluoressigsäure 30.3 g (0.102 mol) *tert*-Butyl-*N*-mesitylsulfonyloxycarbat **17** gegeben. Nach Beenden der Gasentwicklung wird die Reaktionsmischung auf 400 mL Eiswasser gegossen, der entstandene Niederschlag filtriert, mit Wasser säurefrei



11

gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wird in möglichst wenig Diethylether gelöst, noch vorhandenes Wasser abgetrennt und in 400 mL Petrolether wieder ausgefällt. Nach Kühlen der Lösung für 15 min, filtrieren und trocknen i. Vak. wird ein farbloser, flockiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 16.7 g (77.6 mmol; 76 %).^[43]

Schmp.: 96 °C.^[43]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.00 (s, 2 H; Phenyl), 4.98 (s, 2 H; NH), 2.65 (s, 6 H; PhCH₃), 2.32 (s, 3 H; PhCH₃).

7.2.6.2 Variante nach HAGA^[48,49]

Literaturansatz: 9.6 g (0.14 mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in einer Mischung aus 60 mL Diethylether und 2 mL Wasser vorgelegt. Unter starkem Rühren (KPG-Rührer) werden bei Raumtemp. 2.5 g (0.09 mol) Natriumcarbonat langsam zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 20.1 g (0.09 mol) Pyrokohlensäuredi-*tert*-butylester, gelöst in 20 mL Diethylether, innerhalb von 20 min zugegeben. Danach wird für weitere 4.5 h bei Raumtemp. gerührt, die organische Phase abdekantiert, der Rückstand mit Ether gewaschen und die organische Phase eingengt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten, der nur in geringen Spuren mit *O*-geschütztem Hydroxylamin verunreinigt ist (*tert*-Butyl-Gruppe im ¹H-NMR).

Ausbeute: 11.5 g (0.086 mol; 95 %).^[49]

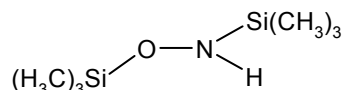
Schmp.: 47 °C.^[49]

Großer Ansatz: 96.0 g (1.40 mol) Hydroxylaminhydrochlorid werden in einer Mischung aus 600 mL Diethylether und 20 mL Wasser vorgelegt. Unter starkem Rühren (KPG-Rührer) werden bei Raumtemp. 25.0 g (0.90 mol) Natriumcarbonat langsam zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und 201.0 g (0.92 mol) Pyrokohlensäuredi-*tert*-butylester, gelöst in 300 mL Diethylether, innerhalb von 2 h zugegeben. Danach wird für weitere 4.5 h bei Raumtemp. gerührt, die organische Phase abdekantiert, der Rückstand mit Ether gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Es wird eine ölige Flüssigkeit erhalten, die sich bei -18 °C verfestigt. NMR-Daten weisen auf eine Mischung zwischen *N*-geschütztem Hydroxylamin und *O*-geschütztem Hydroxylamin hin, die nicht getrennt werden können.

Ausbeute: 98.2 g (0.74 mol; 80 %).

7.2.6.3 Variante nach KING und WALTON^[52]

***O,N*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin 20:** Zu einer Lösung von 45.0 g (0.75 mol) Ethylendiamin in 400 mL Dichlormethan wird unter Argonatmosphäre und Rühren langsam 35.0 g (0.50 mol) Hydroxylaminhydrochlorid



20

zugegeben. Nach Ausbildung von zwei definierten Phasen wird innerhalb von 1 h 129.5 mL (1.00 mol) Chlortrimethylsilan zugegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird noch für weitere 24 h unter Schutzgasatmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wird filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt bei leicht vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 52.0 g (0.29 mol; 59 %).^[52]

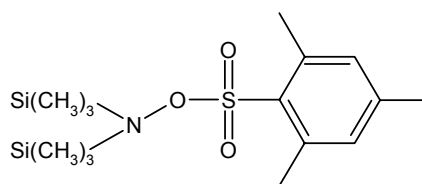
Sdp.: 135 °C / 700 Torr.^[52]

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.4120$.^[52]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 4.67 (br, 1 H; NH), 0.07 (s, 18 H; SiCH₃).

***O*-Mesitylensulfonyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin 21:**

Zu einer Lösung von 44.3 g (0.25 mol) *O,N*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamin 20 in 200 mL Diethylether abs. werden unter Argonatmosphäre bei -20 °C langsam 158 mL (0.25 mol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) zugetropft. Die Lösung wird 0.5 h gerührt,



21

wobei sie langsam auf Raumtemp. aufgewärmt wird. Nach Abkühlen auf -50 °C werden 50.5 g (0.24 mol) Mesitylensulfonylchlorid, gelöst in 250 mL Diethylether abs., innerhalb von 45 min zugegeben und bei -20 °C weitere 2 h gerührt. Über Nacht wird die Lösung bei -18 °C stehen gelassen, danach mit 600 mL Pentan versetzt, die Lithiumsalze durch dreimaliges Waschen mit Wasser entfernt und die organische Phase

über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein farbloses Öl erhalten, das nach Zugabe von Pentan über Nacht bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam auskristallisiert.

Ausbeute: 33.0 g (0.09 mol; 38 %).^[52]

Schmp.: $54\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[52]

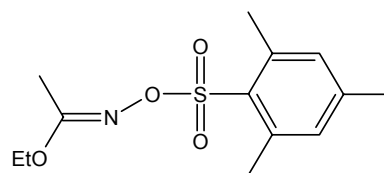
^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 6.91 (s, 2 H; CH arom.), 2.63 (s; 3 H; CH_3), 2.33 (s, 6 H; CH_3), 0.1 (s, 18 H; SiCH_3).

O-Mesitylsulfonylhydroxylamin (KING/WALTON-Variante) 11: Eine Lösung von 2.0 g (5.2 mmol) O-Mesitylsulfonyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin **21** in 10 mL Methanol werden mit 10 mL Salzsäure (2 M) und 10 g Eis versetzt und 5 min gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, in wenig Diethylether gelöst, das restliche Wasser abgetrennt und die organische Phase mit 20 mL Pentan versetzt. Nach Kühlen bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min wurden die ausgefallenen Nadeln abgetrennt und getrocknet (0.8 g; 3.3 mmol; 64 %). Ein Vergleich mit den ^1H -NMR Daten zeigt, dass sich kein CARPINO's Reagenz (**11**) gebildet hat.

7.2.6.4 Variante nach ZINNER^[54,57]

Ethyl-O-(mesitylsulfonyl)acetohydroxamat **24**:

5.0 g (48.5 mmol) *N*-Hydroxyacetimidat und 10.6 g (48.5 mmol) Mesitylsulfonylchlorid werden in 20 mL DMF vorgelegt und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 6.8 mL (48.5 mmol)



24

Triethylamin innerhalb von 30 min zugegeben. Die

Lösung wird 30 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach in Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, in Diethylether gelöst, getrocknet über Magnesiumsulfat und das Lösungsmittel entfernt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.2 g (28.7 mmol; 60%).^[57]

Schmp.: 50 °C.^[57]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 6.97 (s, 2 H; Phenyl), 3.90 (q, ³J = 7.07 Hz, 2 H; Ethyl), 2.65 (s, 6 H; PhCH₃), 2.31 (s, 3 H; PhCH₃), 2.04 (s, 3 H; C=CCH₃), 1.19 (t, ³J = 7.07 Hz, 3 H; Ethyl).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 169.1 (s; C=N), 143.2 (s; Phenyl), 140.6 (s, Phenyl), 131.4 (d; Phenyl), 63.5 (t; Ethyl), 22.7 (q; PhCH₃), 20.9 (q; PhCH₃), 14.8 (q; C=CCH₃), 13.9 (q; Ethyl).

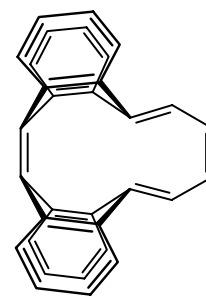
O-Mesitylsulfonylhydroxylamin (ZINNER-Variante) 11: 5.0 g (17.5 mmol) Ethyl-O-(mesitylsulfonyl)acetohydroxamat **24** werden in 5 mL Dioxan gelöst und bei 0 °C werden langsam 2 mL (23.2 mmol) Perchlorsäure (70 %) zugetropft. Die dickliche Lösung wird 10 min bei Raumtemp. gerührt und danach in Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, in wenig Diethylether gelöst, die wässrige Phase abgetrennt und wieder mit kaltem Pentan ausgefällt. Nach 30 min bei 18 °C wird der ausgefallene Feststoff abgetrennt und kurz i. Vak. getrocknet. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.9 g (8.9 mmol; 51%).^[57]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.00 (s, 2 H; CH arom.), 4.98 (s, 2 H; N-H), 2.65 (s, 6 H; CH₃), 2.32 (s, 3 H; CH₃).

7.2.7 Synthese von (CH)₄-Addukt 28^[38]

100 mg (0.284 mmol) Tetradehydrodianthracen **1** werden in 70 mL Toluol gelöst und 350 mg (4.380 mmol) Pyridazin zugegeben. Die Lösung wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel; Pentan:Dichlormethan = 8:2; R_f = 0.26) getrennt. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

**28**

Ausbeute: 92 mg (0.227 mmol; 80 %).^[38]

Schmp.: 242 °C.^[38]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 7.58 (dd, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2 H; CH arom.), 7.47 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.4 Hz, 2 H; CH arom.), 7.19 (dd, 3J = 7.3 Hz, 4J = 1.3 Hz, 2 H; CH arom.), 7.12-7.01 (m, 6 H; CH arom.), 6.96-6.90 (m, 4 H; CH arom.), 6.45 (d, 3J = 2.0 Hz, 2 H; HC=C), 5.86 (d, 3J = 2.0 Hz, 2 H; HC=C).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 142.2 (s), 140.6 (s), 140.1 (s), 139.9 (s), 136.6 (s), 136.0 (s), 130.0 (d), 126.8 (d), 126.7 (d), 126.5 (d), 126.4 (d), 125.8 (d), 125.2 (d), 125.1 (d), 124.6 (d), 121.4 (d).

IR (KBr): 3061, 3035, 3013 (m; CH arom./olef.), 1633 (m; C=C olef.), 1450 (s; C=C arom.), 768 (s; CH arom.) cm⁻¹.^[38]

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 230 (41000), 272 (20400, sh) nm.^[38]

MS (70 eV): m/z (%): 404 (100) [M⁺], 200 (10).^[38]

7.2.8 Metatheseversuche des (CH)₄-Addukt 28

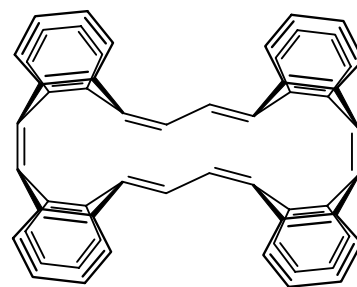
Photochemische Metathese ohne Katalysator: 75 mg (185 μ mol) (CH)₄-Addukt 28 werden in 15 mL Benzol gelöst und in einer Quarzbelichtungsapparatur mit einem Quecksilberhochdruckstrahler (150 W) 20 h belichtet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand per HPLC, NMR und MS untersucht. Es kann keine Umsetzung zu einem dimeren Produkt nachgewiesen werden.

Photochemische Metathese mit Katalysator: 75 mg (185 μ mol) (CH)₄-Addukt 28 sowie 50 mg Kupfer(I)triflat werden in 15 mL Benzol gelöst und in einer Quarzbelichtungsapparatur mit einem Quecksilberhochdruckstrahler (150 W) 30 h belichtet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand per HPLC, NMR und MS untersucht. Auch durch Zusatz eines Katalysators kann kein Dimerisierungsprodukt nachgewiesen werden.

Metathese mittels GRUBBS-Katalysators: Unter Stickstoffatmosphäre werden 5 mg (6 μ mol, 7 mol%) GRUBBS-Katalysator des Typs (PCy₃)₂Cl₂Ru=CH₂ (Cy = Cyclohexyl) in 50 mL Dichlormethan abs. vorgelegt und zu der leicht violetten Lösung 30 mg (74 μ mol) (CH)₄-Addukt 28 zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 8.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration über Kieselgel und Entfernen des Lösungsmittels kann weder durch NMR noch MS eine Umsetzung nachgewiesen werden.

7.2.9 Synthese von Kammerphan 32^[analog 38]

210 mg (0.60 mmol) Tetradehydrodianthracen **1**, 266 mg (0.66 mmol) (CH)₄-Addukt **28** werden in 200 mL Benzol suspendiert und in einer Quarzbelichtungsapparatur mit einem Quecksilberhochdruckstrahler (700 W) 2 h belichtet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Alox; Pentan:Dichlormethan als Gradient) vorgetrennt. Die Mischfraktionen aus Tetradehydrodianthracen **1** (*R_f* = 0.43), Tetramer **2** (*R_f* = 0.17) und Kammerphan **32** (*R_f* = 0.26) werden über präparative HPLC (Kieselgel 60; Heptan:Dichlormethan = 7:3) getrennt. Es wird ein gelber, stark fluoreszierender Feststoff erhalten.



32

Ausbeute: 50 mg (0.07 mmol; 11 %).

Schmp.: 380 °C (Zers.).^[38]

¹H-NMR (400 MHz, AsCl₃:CD₂Cl₂ = 2:1): δ = 7.79 (dd, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 8 H; CH arom.), 7.55 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 4 H; CH arom.), 7.27 (dd, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 4 H; CH arom.), 7.23 (ddd, ³*J* = 7.6 Hz, ³*J* = 7.6 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 4 H; CH arom.), 7.22-7.17 (m, 8 H; CH arom.), 7.14 (ddd, ³*J* = 7.3 Hz, ³*J* = 7.3 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz, 6.82 (s; 4 H; CH olef.).

¹³C-NMR (100.6 MHz, AsCl₃:CD₂Cl₂ = 2:1): δ = 140.5 (s), 140.0 (s), 139.5 (s), 138.6 (s), 136.2 (s), 135.7 (s), 128.7 (d), 128.6 (d), 127.6 (d), 127.2 (d), 126.2 (d), 125.6 (d), 124.9 (d), 123.4 (d), 123.0 (d).

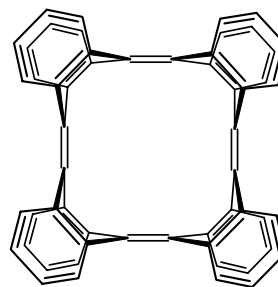
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3090, 3060, 3028 (m; C-H arom.), 1644 (m; C=C), 1451 (s; C=C arom.), 769 (s; C-H arom.) cm⁻¹.^[38]

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 230 (56000), 246 (58000), 316 (27000), 358 (60000) nm.^[38]

MS (70 eV): *m/z* (%): 756 (100) [M⁺].^[38]

7.2.10 Synthese von Tetramer **2**^[analog 38]

Variante A: 600 mg (1.70 mmol) Tetradehydrodianthracen **1** werden in 100 mL Benzol suspendiert und unter Schutzgas in einer Quarz-Belichtungsapparatur (*Abbildung 11a*), die 100 mL FC-40 (perfluorierte Verbindung) enthält, 25-30 h belichtet, bis eine vollständige Umsetzung (DC) beobachtet werden kann. Die Phasen werden getrennt und die Benzolphase wird bis zur Trockene eingengt. Das FC-40 kann ohne weitere Reinigung wieder eingesetzt werden.

**2**

Variante B: 1000 mg (2.84 mmol) Tetradehydrodianthracen **1** werden in 200 mL Benzol suspendiert und unter Schutzgas in einer Quarz-Belichtungsapparatur mit Ultraschallfinger (BRANSON Sonifier 250 / Microtip; *Abbildung 11b*) 15-20 h belichtet, bis eine vollständige Umsetzung (DC) beobachtet werden kann. Die Lösung wird bis zur Trockene eingengt.

Aufarbeitung: Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Alox, 200 mL Pentan:Dichlormethan = 2:1, danach 1000 mL Dichlormethan, $R_f = 0.17$) filtriert. Der erhaltene bräunliche Feststoff wird danach aus Pentan:Dichlormethan (1:1) oder aus Toluol:Methanol (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: Variante A: 250 mg (0.35 mmol; 42 %)

Variante B: 410 mg (0.58 mmol; 41 %)

Schmp.: >400 °C.^[38]

¹H-NMR (400 MHz, AsCl₃:CD₂Cl₂ = 2:1): δ = 7.93 (dd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 16 H; CH arom.), 7.15 (dd, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 3.4 Hz, 16 H; CH arom.).

¹³C-NMR (100.6 MHz, AsCl₃:CD₂Cl₂ = 2:1): δ = 139.0 (s), 134.2 (s), 129.3 (d), 125.8 (d).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3023 (m; C-H arom.), 1632 (m; C=C), 1447 (s; C=C arom.), 764 (s; C-H arom.), 750 (s; CH arom.), 632 (s; CH arom.) cm⁻¹.^[38]

UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 231 (21000), 257 (27000), 300 (15000) nm.^[38]

MS (70 eV): m/z (%): 704 (100) [M⁺], 352 (15) [M²⁺].

7.3 Eigenschaften und Reaktionen des Tetramers 2

7.3.1 Löslichkeitsverhalten Tetramer 2 und Tetradehydrodianthracen 1

Allgemeine Durchführung: In einem Gefäß werden 80 mL des entsprechenden Lösungsmittels vorgelegt und Tetramer 2 bzw. Tetradehydrodianthracen 1 zugegeben, bis eine gesättigte Lösung entsteht. Die Suspension wird für 1.5 h gerührt und danach solange stehen gelassen, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Danach werden durch einen Filter genau 20 mL der Lösung abgenommen, das Lösungsmittel entfernt, i. Vak. getrocknet und der Rückstand bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen aufgelistet:

Tabelle 5. Experimentell bestimmte Löslichkeit des Tetramers 2 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
Wasser	<i>nicht nachweisbar</i>	Benzotrifluorid	0.375 mg/mL
Methanol	< 0.030 mg/mL	Toluol	0.665 mg/mL
Pentan	0.045 mg/mL	Tetrahydrofuran	1.035 mg/mL
Aceton	0.060 mg/mL	Dichlormethan	1.145 mg/mL
Acetonitril	0.075 mg/mL	Schwefelkohlenstoff	2.800 mg/mL
Chloroform	0.225 mg/mL	Arsenrichlorid	8.800 mg/mL

Tabelle 6. Experimentell bestimmte Löslichkeit des Tetradehydrodianthracen 1.

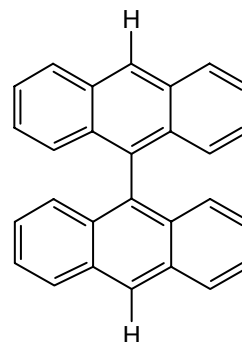
Lösungsmittel	Löslichkeit	Lösungsmittel	Löslichkeit
Wasser	<i>nicht nachweisbar</i>	Tetrachlorkohlenstoff*	0.445 mg/mL
Methanol	0.015 mg/mL	Benzotrifluorid	0.560 mg/mL
Pentan	0.035 mg/mL	Toluol*	0.290 mg/mL
Aceton	0.035 mg/mL	Tetrahydrofuran	<i>Reaktion</i>
Acetonitril	0.135 mg/mL	Dichlormethan*	1.150 mg/mL

*: unter langsamer Zersetzung von Tetradehydrodianthracen 1.

7.3.2 Syntheseveruche zur Darstellung des Tetraanthryls 38

7.3.2.1 Synthese Bianthryl 34^[85]

20.0 g (96 mmol) Anthrachinon **41** und 80.0 g (674 mmol) Zinn-Granalien werden in 240 mL Eisessig vorgelegt und unter Rückfluss wird innerhalb von 3 h langsam 120 mL (1.4 mol) Salzsäure (37 %) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für weitere 10 h unter Rückfluss erhitzt, bis kein Anthrachinon mehr über DC nachgewiesen werden kann. Zu der abgekühlten Lösung werden 400 mL Wasser zugefügt und der ausgefallene Feststoff



34

abgetrennt. Nach Umkristallisation aus Toluol:Ethanol (1:1) wird ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.8 g (28 mmol; 29 %).^[85]

Schmp.: 308 °C.^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.67 (s, 2 H; H-9,9'), 8.13 (d, ³J = 8.3 Hz, 4 H; H-1,1',8,8'), 7.48-7.37 (m, 4 H; H-2,2',7,7'), 7.15-7.05 (m, 8 H; H-3,3',4,4',5,5',6,6').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 133.1 (s), 131.6 (s), 131.5 (s), 128.5 (d), 127.2 (d), 126.8 (d), 125.8 (d), 125.3 (d).

MS (70 eV): *m/z* (%): 354 (100) [M⁺].

7.3.2.2 Synthese Brombianthryl 42^[84]

Bromierung von Bianthryl 34: 7.9 g (22.3 mmol) Bianthryl **34** werden in 150 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und langsam 1.2 mL (22.3 mmol) Brom, gelöst in 50 mL Tetrachlorkohlenstoff, innerhalb von 6 h bei Raumtemp. zugetropft. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, mit gesättigter Natriumcarbonatlösung, Pyrosulfitlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen

des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 2:1) getrennt. Als Hauptprodukt wird Dibrombianthryl **43** ($R_f = 0.55$) erhalten und nur geringe Mengen an Brombianthryl **42** ($R_f = 0.53$) per NMR und HPLC nachgewiesen.

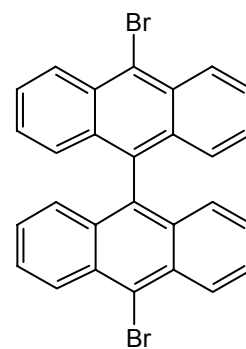
Daten Dibrombianthryl **43**:

Schmp.: 344 °C (Zers.).^[86]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.70 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H; H-1,1',8,8'), 7.57 (dd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 6.4 Hz, 4 H; H-2,2',7,7'), 7.16 (dd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 6.4 Hz, 4 H; H-3,3',6,6'), 7.07 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H; H-4,4',5,5').

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 133.2 (s), 132.2 (s), 130.4 (s), 128.1 (d), 127.2 (d), 127.1 (d), 126.3 (d), 123.9 (s; CBr).

MS (70 eV): m/z (%): 514/512/510 (100) [M^+], 350 (43), 175 (64).

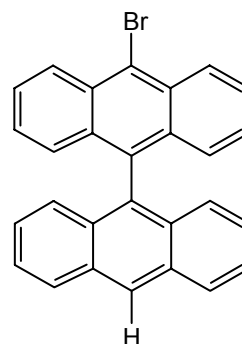


43

Bromierung mit N-Bromsuccinimid: 14.2 g (40.0 mmol) Bianthryl **34** werden mit 8.5 g (47.7 mmol) N-Bromsuccinimid und 50 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) in 200 mL Tetrachlorkohlenstoff für 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Toluol:Ethanol (1:1) umkristallisiert. Es wird Bianthryl quantitativ zurückgewonnen.

Synthese Brombianthryl 42 über Tetradehydrodianthracen 1:^[37]

200 mg (570 μmol) Tetradehydrodianthracen 1 werden in 100 mL Dichlormethan vorgelegt, mit 0.2 mL (1756 μmol) Bromwasserstoffsäure (48 %) versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 2:1, R_f = 0.50) aufgereinigt. Es wird ein gelber Feststoff erhalten.



42

Ausbeute: 120 mg (280 μmol ; 49 %).^[37]

Schmp.: >300 °C.^[37]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.70 (d, 3J = 8.9 Hz, 2 H; H-1,8), 8.69 (s, 1H; H-9'), 8.15 (d, 3J = 8.7 Hz, 2 H; H-1',8'), 7.57 (ddd, 3J = 8.9 Hz, 3J = 6.1 Hz, 4J = 1.6 Hz, 2 H; H-4,5), 7.48-7.40 (m, 2 H; H-4',5'), 7.20-7.02 (m, 8 H; H-2,2',3,3',6,6',7,7').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 133.9 (s), 132.3 (s), 131.5 (s), 130.5 (s), 128.6 (d), 128.0 (d), 127.5 (s), 127.3 (d), 127.2 (d), 126.6 (d), 126.1 (d), 126.0 (d), 125.4 (d), 123.5 (s).

MS (70 eV): m/z (%): 434/432 (100) [M^+], 350 (39), 175 (49).

7.3.2.3 Syntheseversuche Tetraanthryl 38

Methode analog MÜLLEN:^[76] 514 mg (2.0 mmol) 9-Bromanthracen 5 werden in 100 mL Tetrahydrofuran abs. vorgelegt und bei 0 °C unter Argonatmosphäre 1.0 mL (2.5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) innerhalb von 5 min zugefügt. Die entstandene gelbe Lösung wird weitere 15 min gerührt und danach innerhalb von 1 h 380 mg (1.0 mmol) Bianthron als Feststoff zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 48 h weiter bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 20 mL Eisessig gequencht, der Diethylether entfernt und der Rückstand in 100 mL Eisessig aufgenommen. Nach Zugabe von 10 mL Unterphosphoriger Säure und 1.5 mL

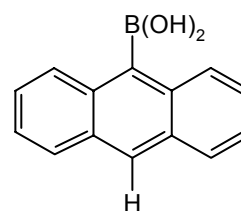
Iodwasserstoffsäure wird die Reaktionsmischung für 2 h bei 80 °C erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wird abgetrennt, mit 20 mL Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 1:1) werden mehrere verunreinigte Produkte erhalten, die als Anthracen und Bianthryl identifiziert werden können (HPLC, NMR, MS), aber es kann kein Tetraanthryl nachgewiesen werden.

Kupplung Brombiantthryl 42 über SUZUKI-Kupplung:^[analog 86] 100 mg (230 µmol) Brombiantthryl 42 werden in 40 mL Tetrahydrofuran abs. gelöst und unter Argonatmosphäre bei -78 °C werden 2 mL (5 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) innerhalb von 30 min zugegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird für 1 h bei -70 °C gerührt, danach auf -30 °C gebracht und innerhalb von 5 min mit 1 mL (9 mmol) Trimethylborat versetzt. Die entstandene rötliche Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte wird 1 mL Salzsäure (2 M) sowie 50 mL Wasser zugefügt, mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 9:1, R_f = 0.53) aufgereinigt. Als Hauptprodukt wird Bianthryl (56 mg, 158 µmol; 69 %) erhalten.

Kupplung Brombiantthryl 42 über oxidative GRIGNARD-Reaktion: 214 mg (0.49 mmol) Brombiantthryl werden unter Argonatmosphäre in 30 mL Tetrahydrofuran abs. vorgelegt und 14 mg (0.58 mmol) Magnesium (mit Iod aktiviert) zugegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach werden 70 mg (0.71 mmol) Kupfer(I)chlorid wasserfrei zugegeben und weitere 6 h erhitzt. Die Reaktionslösung wird auf Eiswasser gegeben, mit 5 mL Salzsäure (5 M) versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird Brombiantthryl quantitativ zurückgewonnen.

Kupplung Brombiantthryl 42 über GILLMANN-Reaktion: 200 mg (0.46 mmol) Brombiantthryl 42 werden unter Argonatmosphäre in 50 mL Tetrahydrofuran abs. vorgelegt und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.3 mL (0.75 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) innerhalb von 5 min zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, danach werden 21 mg (0.23 mmol) Kupfer(I)cyanid zugegeben und 30 min gerührt, wobei die Lösung auf Raumtemp. erwärmt wird. In die Lösung wird für 6 h Luft eingeleitet, die über eine Calciumchloridsäule vorgetrocknet wird. Die Lösung wird mit 50 mL Wasser versetzt, mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Filtration über Kieselgel werden 160 mg Rohprodukt erhalten, das anhand der HPLC kein Tetraanthryl enthält. Auf eine weitere Aufarbeitung wird deshalb verzichtet.

Darstellung Anthrylboronsäure 45:^[87] 2.0 g (7.8 mmol) Bromanthracen 5 werden unter Argonatmosphäre in 40 mL Tetrahydrofuran abs. vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 20 min mit 4.0 mL (10.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan) versetzt. Die Lösung wird für 45 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und



45

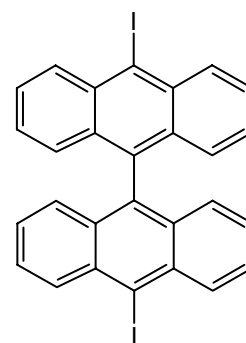
danach auf Raumtemp. erwärmt. Es werden 0.9 mL (7.9 mmol) Trimethylborat innerhalb von 15 min zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit 20 mL Salzsäure (0.1 M) versetzt und bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i. Vak. bis zur Trockene eingeeengt. Der erhaltene Rückstand wird mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Es wird ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 300 mg (1.35 mmol; 17 %).^[87]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 /TMS): δ = 8.82 (s; 2 H; B(OH) $_2$), 8.53 (s, 1 H; H-10), 8.11-8.06 (m, 2 H; H-1,8), 8.04-7.98 (m, 2 H; H-4,5), 7.56-7.47 (m, 4 H; H-2,3,6,7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, DMSO- d_6 /TMS): δ = 132.8 (s), 130.8 (s), 129.5 (d), 128.9 (d), 126.4 (d), 125.6 (d), 125.5 (d).

Darstellung Diiodbianthryl 46:^[86] 1.0 g (1.9 mmol) Dibrombianthryl **43** werden unter Argonatmosphäre in 50 mL Diethylether abs. gelöst und bei Raumtemp. 3.3 mL (5.3 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) innerhalb von 5 min zugegeben. Die Lösung wird für weitere 15 min gerührt und danach 1.7 g (6.7 mmol) Iod, gelöst in 10 mL Diethylether abs., langsam zugetropft. Nach 2 h wird die Mischung mit 100 mL Diethylether

**46**

versetzt, mit Natriumthiosulfatlösung (25 %) und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der erhaltene Feststoff aus Toluol:Ethanol (1:1) umkristallisiert. Es wird ein hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 355 mg (586 μ mol; 31 %).^[86]

Schmp.: >300 °C.^[86]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.70 (d, ³J = 8.9 Hz, 2 H; H-1,1',8,8'), 7.57 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 6.4 Hz, 4 H; H-2,2',7,7'), 7.16 (dd, ³J = 7.6 Hz, ³J = 6.4 Hz, 4 H; H-3,3',6,6'), 7.07 (d, ³J = 8.9 Hz, 4 H; H-4,4',5,5').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 133.2 (s), 132.2 (s), 130.4 (s), 128.1 (d), 127.2 (d), 127.1 (d), 126.3 (d), 123.9 (s; CBr).

MS (70 eV): *m/z* (%): 606 (100) [M⁺], 480 (62), 350 (94), 175 (99), 84 (88).

Unsymmetrische Kupplung nach SUZUKI:^[analog 86] 135 mg (220 μ mol) Diiodbianthryl **46**, 90 mg (470 μ mol) Anthrylboronsäure **45** werden in einer Lösung aus 10 mL Toluol, 10 mL Tetrahydrofuran und 3 mL *n*-Butanol gelöst und unter Rühren 70 mg (500 μ mol) Kaliumcarbonat, gelöst in 3 mL Wasser, sowie 65 mg Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) zugegeben. Die Reaktionslösung wird unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss 96 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird mit 100 mL Dichlormethan versetzt, filtriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische

Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff (120 mg) wird mittels HPLC untersucht: Es werden nur Spuren von Tetraanthryl nachgewiesen; auf eine Aufarbeitung wird deshalb verzichtet.

Unsymmetrische Kupplung zum Tetraanthryl 38: 500 mg (1.9 mmol) Bromantracen **5** werden unter Argonatmosphäre in 40 mL Tetrahydrofuran abs. vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.6 mL (2.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) innerhalb von 15 min versetzt. Die erhaltene gelbe Lösung wird weitere 45 min bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und danach mit 410 mg (0.8 mmol) Dibrombianthryl **43**, gelöst in 40 mL Tetrahydrofuran abs., innerhalb von 2 h versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemp. erwärmt, über Nacht gerührt, mit 100 mL Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es wird ein gelbbrauner Feststoff erhalten, der mittels HPLC untersucht wird: Es werden hauptsächlich Anthracen, Bianthryl und Dibrombianthryl nachgewiesen; nur Spuren von Tetraanthryl können festgestellt werden. Auf eine weitere Aufarbeitung wird deshalb verzichtet.

7.3.3 Reaktionen an Doppelbindungen des Tetramers **2**

7.3.3.1 Epoxidierungen des Tetramers **2**

Epoxidierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure: 30 mg (43 mmol) Tetramer **2** werden in 100 mL Chloroform vorgelegt und mit 1.0 g (5.6 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure (tech.) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, danach mit 200 mL Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 1:1) aufgereinigt. Es kann keine Umsetzung beobachtet werden.

Epoxidierung mit Dioxiran: 50 mg (71 μmol) Tetramer **2** werden in 100 mL Dichlormethan vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre langsam 2 mL (140 μmol) Dioxiran (70 mM in Aceton) innerhalb von 5 min zugetropft. Die Lösung wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt und danach das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

7.3.3.2 Cycloadditionen des Tetramers **2**

DIELS-ALDER Reaktionen des Tetramers **2:** 20 mg (28 μmol) Tetramer **2** werden in 50 mL Toluol vorgelegt und mit 1.0 mL (13.4 μmol) Pyridazin versetzt. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wird die Lösung 15 h unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 7 h erneut 1.0 mL (13.4 μmol) Pyridazin zugegeben wird. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel; Dichlormethan; $R_f = 0.77$) aufgearbeitet. Unumgesetztes Tetramer wird annähernd quantitativ zurückgewonnen.

Photochemische [2+2]-Cycloaddition: 50 mg (71 μmol) Tetramer **2** werden in 100 mL Benzol gelöst und in einer Quarzbelichtungsapparatur mit einem Quecksilberhochdruckstrahler (700 W) 12 h belichtet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand per HPLC untersucht. Es wird annähernd quantitativ Tetramer zurückgewonnen. Auch durch Zusatz von Kupfer(I)triflat wird keine Umsetzung beobachtet.

7.3.3.3 Hydrierungen des Tetramers 2

Hydrierung mit Diimid:

Darstellung Biskaliumazodicarboxylat:^[90] 12.4 g (220 mmol) Kaliumhydroxid werden in 30 mL Wasser gelöst. Bei 5-10 °C werden 5.0 g (43 mmol) Azodicarbamid in kleinen Portionen über 2 h zugegeben. Die Lösung wird für eine weitere Stunde gerührt und der ausgefallene Feststoff abgetrennt. Die zitronengelben Kristalle werden mit kaltem Methanol gewaschen und vorsichtig getrocknet.

Ausbeute: 8.0 g (41 mmol; 95 %).^[90]

Hydrierung: 20 mg (28 µmol) Tetramer 2, 0.5 g (2.6 mmol) Biskaliumazodicarboxylat werden in einer Lösung aus 40 mL Dichlormethan und 40 mL Methanol vorgelegt. Unter Rühren werden langsam 1.0 mL (17.4 mmol) Essigsäure (99 %) in 10 mL Dichlormethan langsam innerhalb von 2 h zugegeben. Die erhaltene Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, danach vorsichtig mit 2 M Salzsäure versetzt, die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Hydrierung mit Hydrazin: 20 mg (28 µmol) Tetramer 2, 1 mL (20 mmol) Hydrazin Monohydrat werden in einer Lösung aus 30 mL Ethanol und 30 mL Tetrahydrofuran gelöst und vorsichtig mit 2 mL (20 mmol) Wasserstoffperoxid (30 %) versetzt. Die Lösung wird für 48 h bei Raumtemp. gerührt, danach mit 100 mL Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Hydrierung mit LINDLAR-Katalysator: 50 mg (71 μ mol) Tetramer **2** werden in einer Lösung von 100 mL Dichlormethan und 50 mL Methanol gelöst und mit 50 mg LINDLAR-Katalysator (5 % Pd auf CaCO_3 , Fe verunr.) versetzt. Die so erhaltene Lösung wird unter Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck über Nacht gerührt. Der Katalysator wird abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Hydrierung mit Palladium als Katalysator: 50 mg (71 μ mol) Tetramer **2** werden einer Lösung aus 75 mL Dichlormethan und 75 mL Methanol gelöst, 30 mg Palladium/Kohle (10 %) als Katalysator zugegeben und so erhaltene Lösung unter Wasserstoffatmosphäre bei Normaldruck für 15 h gerührt. Der Katalysator wird abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 9:1) aufgearbeitet. Es können keine definierten Produkte isoliert werden.

7.3.4 Reaktionen am aromatischen Teil des Tetramers **2**

7.3.4.2 Bromierungen des Tetramers **2**

Bromierung mit Brom ohne Katalysator: 20 mg (28 μ mol) Tetramer **2** werden in 40 mL Dichlormethan vorgelegt und 0.1 mL (1.9 mmol) Brom zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 15 h bei Raumtemp. gerührt, danach mit 50 mL Pyrosulfitlösung und 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Bromierung mit Brom und Aluminiumchlorid: 50 mg (71 μ mol) Tetramer **2** werden unter Stickstoffatmosphäre in 80 mL Dichlormethan abs. gelöst und mit 0.1 mL (1.9 mmol) Brom versetzt. Nach Zugabe von 15 mg Aluminiumchlorid wird die Lösung bei Raumtemp. für 15 h gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 70 mL Pyrosulfitlösung, danach mit 70 mL Salzsäure (2 M) und mit 70 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan als Gradient) aufgearbeitet. Es können keine definierten Produkte erhalten werden. Untersuchungen über analytische HPLC zeigt eine Vielzahl möglicher ringoffener Produkte.

Bromierung mit N-Bromsuccinimid: 50 mg (71 μ mol) Tetramer **2**, 100 mg (560 μ mol) N-Bromsuccinimid und 20 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) werden in 80 mL Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und für 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Bromierung mit Bromwasserstoff/Wasserstoffperoxid: 20 mg (28 μ mol) Tetramer **2** werden in 40 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 1.0 mL (8.5 mmol) Wasserstoffperoxid (30 %), 1.0 mL (8.7 mmol) Bromwasserstoff (48 %) und 20 mg Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemp. für 3 h gerührt, danach mit 10 mL Wasser versetzt und mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert.. Die organische Phase wird mit Pyrosulfitlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein Isomerengemisch (25 mg) erhalten, dass nicht näher charakterisiert werden kann.

Bromierung mit Tetrabutylammoniumtribromid:

Variante 1: 20 mg (28 μmol) Tetramer **2** werden in 80 mL Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemp. im Ultraschallbad portionsweise mit 100 mg (207 μmol) Tetrabutylammoniumtribromid innerhalb von 4 h versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt, danach mit 50 mL Wasser versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 2:1) gereinigt. Es wird Tetramer quantitativ zurückgewonnen.

Variante 2: 20 mg (28 μmol) Tetramer **2** werden unter Stickstoffatmosphäre in 80 mL Dichlormethan abs. vorgelegt, mit 10 mg Aluminiumchlorid versetzt und bei Raumtemp. im Ultraschallbad portionsweise mit 100 mg (207 μmol) Tetrabutylammoniumtribromid innerhalb von 4 h zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemp. über Nacht gerührt, danach mit 50 mL Wasser versetzt und extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan) filtriert. Es wird ein schwerlöslicher ockerfarbiger Feststoff isoliert.

Ausbeute: 12 mg (15 μmol ; 55 %).

MS (70 eV): m/z (%): 774 (100) [$\text{C}_{56}\text{H}_{32}\text{Cl}_2^+$], 350 (28).

Bromierung Tetramer 2 über Alox: 20 mg (28 μmol) Tetramer **2** werden in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit 1000 mg Alox (basisch, Akt. 1) versetzt. Nach 15 min im Ultraschallbad wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand i. Vak. getrocknet. 1000 mg Alox werden mit 20 μL (400 μmol) Brom versetzt und 15 min gerührt. Danach werden beide Aloxfraktionen zusammengegeben und für 26 h gerührt. Es kann keine Umsetzung des Tetramers nachgewiesen werden.

7.3.4.3 FRIEDEL-CRAFTS Alkylierungen des Tetramers 2

Methylierung mit Aluminiumchlorid/Methylchlorid: 10 mg (14 μ mol) Tetramer 2 und 50 mg Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in 25 mL Schwefelkohlenstoff vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Unter Rühren wird langsam 3 mL (3 mmol) Methylchloridlösung (1 M in Diethylether) innerhalb von 30 min zugegeben. Die Lösung wird über Nacht gerührt, 50 mL Dichlormethan zugegeben, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein gelblicher Feststoff erhalten, der ein Produktgemisch enthält (HPLC). Auf eine Auftrennung der Produkte wird verzichtet.

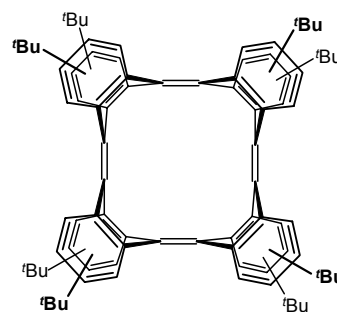
Methylierung mit Aluminiumchlorid/Methyliodid: 10 mg (14 μ mol) Tetramer 2 und 50 mg Aluminiumchlorid werden unter Stickstoffatmosphäre in 60 mL Dichlormethan abs. gelöst und mit 5 mL (80 mmol) Methyliodid versetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 5 h erhitzt, mit 10 mL Wasser versetzt und die Phasen getrennt. Nach Trocknen über eine kurze Aloxsäule wird das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene bräunliche Feststoff wird mittels HPLC untersucht; es wird ein Produktgemisch nachgewiesen, das nicht weiter aufgetrennt werden kann.

Methylierung mit Methyliodid photochemisch: 10 mg (14 μ mol) Tetramer 2, 1 mL (16 mmol) Methyliodid und 5 mL Dichlormethan abs. werden in einem Quarzröhrchen vorgelegt und unter Argonatmosphäre und Rühren 4 h mit einer Quecksilberhochdruckstrahler (700 W) belichtet. Die dunkelviolette Lösung wird Ammoniaklösung (2 M), Pyrosulfitlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand (15 mg) mit HPLC untersucht; es wird ein Produktgemisch erhalten, das nicht näher charakterisiert werden kann.

Methylierung mit Aluminiumchlorid/Methanol: 10 mg (14 μ mol) Tetramer **2** und 50 mg Aluminiumchlorid werden in 20 mL Dichlormethan abs. vorgelegt und vorsichtig innerhalb von 15 min 2 mL (49 mmol) Methanol abs. bei Raumtemp. zugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird ein ockerfarbiger Feststoff (15 mg) erhalten. Untersuchungen (HPLC, NMR) zeigen, dass ein Produktgemisch erhalten wird.

Darstellung Octa-*tert*-butyltetramer 49: 100 mg (142 μ mol)

Tetramer **2** und 100 mg (750 μ mol) Aluminiumchlorid werden in 200 mL Dichlormethan abs. gelöst und unter Argonatmosphäre werden 3 mL (28 mmol) *tert*-Butylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 5 h gerührt, danach mit 50 mL Wasser gewaschen und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration



49

über Kieselgel mit 400 mL Dichlormethan wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird 160 mg (139 μ mol; 98 %) eines Isomerengemisches erhalten, das über präp. HPLC (Kieselgel, Heptan:Dichlormethan = 95:5) aufgetrennt wird und jeweils reine Fraktionen von den Isomeren **49a**, **49b** und **49c** ergibt.

Octa-*tert*-butyltetramer 49a - D_4 (chiral): Ausbeute: 24 mg (21 μ mol; 15 %).

Schmp.: >280 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 7.89 (d, 4J = 1.9 Hz, 8 H; CH arom.), 7.86 (d, 3J = 8.1 Hz, 8 H; CH arom.), 6.99 (dd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 1.9 Hz, 8 H; CH arom.), 1.31 (s, 72 H; *tert*-Butyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 146.7 (s; arom.), 139.8 (s; arom.), 137.1 (s; arom.), 135.0 (s; arom.), 129.0 (d; CH arom.), 127.0 (d; CH arom.), 121.4 (d; arom.), 34.4 (s; *tert*-Butyl), 31.4 (q; *tert*-Butyl).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2963, 2905, 2869 (m; C-H arom., aliph.), 1479, 1463, 1363, 1258 (s; C=C arom.), 815 (s; C-H arom.) cm^{-1} .

UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 250 (59601, sh), 304 (71321), 340 (10007, sh) nm.

MS (70 eV): m/z (%): 1152.6 (100) [M^+], 576 (22) [M^{2+}], 57 (60) [*tert*-Butyl].

Octa-*tert*-butyltetramer 49b - C_{48} (meso): Ausbeute: 23 mg (20 μmol ; 14 %).

Schmp.: >280 °C.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{AsCl}_3:\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 2:1$): δ = 7.98 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 8 H; CH arom.), 7.93 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 8 H; CH arom.), 7.12 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 8 H; CH arom.), 1.35 (s, 72 H; *tert*-Butyl).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $\text{AsCl}_3:\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 2:1$): δ = 147.1 (s; arom.), 138.3 (s; arom.), 135.7 (s; arom.), 135.0 (s; arom.), 133.1 (d; CH arom.), 128.3 (d; CH arom.), 126.5 (d; arom.), 121.7 (d; CH arom.), 34.0 (s; *tert*-Butyl), 30.9 (q; *tert*-Butyl).

IR, UV/Vis und MS analog Octa-*tert*-butyltetramer 49a.

Octa-*tert*-butyltetramer 49c - unsymmetrisch: Ausbeute: 28 mg (24 μmol ; 17 %).

Schmp.: >280 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 7.92-7.81 (m, 16 H; CH arom.), 7.10 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H; CH arom.), 7.04-6.96 (m, 6 H; CH arom.), 6.90 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1 H; CH arom.), 1.33-1.27 (m, 72 H; *tert*-Butyl).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 147.4, 147.3, 146.9, 146.7, 146.5, 146.4, 140.4, 139.9, 139.5, 139.4, 137.6, 137.2, 137.1, 137.0, 136.9, 136.7, 136.6, 135.8, 135.4, 135.1, 134.7, 134.6 (s; arom.), 129.5 (d; arom.), 129.0, 128.9, 128.8, 128.2, 128.1, 127.3 (s; arom.), 126.9, 126.8, 125.3, 121.7, 121.6, 121.4, 121.3 (d; arom.), 34.7, 34.6, 34.4, 34.3 (s; *tert*-Butyl), 31.7, 31.6, 31.4, 31.3 (q; *tert*-Butyl).

IR, UV/Vis und MS analog Octa-*tert*-butyltetramer 49a.

7.3.4.4 FRIEDEL-CRAFTS Acylierung des Tetramers 2

In 50 mL werden unter Argonatmosphäre 3.7 g (28 mmol) Aluminiumchlorid vorgelegt und bei 0 °C langsam 2 mL (28 mmol) Acetylchlorid zugegeben. Zu der dunklen Lösung werden portionsweise 30 mg (43 µmol) Tetramer **2** innerhalb von 30 min zugegeben und die Lösung für 72 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf Eiswasser gegeben, mit Salzsäure (2 M) angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohmasse (65 mg) wird über eine Kieselgelsäule mit 400 mL Dichlormethan:Essigester (1:1) filtriert und eingengt. Nach Trennung über präparative HPLC werden mehrere Fraktionen erhalten, die annähernd gleiche NMR-Spektren haben.

Schmp.: > 200 °C (Zers.).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 8.62-8.58 (m, 2 H; CH arom.), 8.08-8.04 (m, 2 H; CH arom.), 7.93-7.80 (m, 12 H; CH arom.), 7.64-7.60 (m, 2 H; CH arom.), 7.21-7.04 (m, 12 H; CH arom.), 2.54-2.52 (m, 6 H; CH arom.).

7.3.4.5 Formylierung des Tetramers 2

Unter Argonatmosphäre werden in 60 mL Dichlormethan abs. 3 mL (66 mmol) α,α -Dichlordimethylether vorgelegt und langsam 3 mL (54 mmol) Titan(IV)chlorid bei 0 °C zugegeben. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemp. erwärmt wurde, werden 50 mg (71 µmol) Tetramer **2** portionsweise innerhalb von 15 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 15 h erhitzt, vorsichtig in Eiswasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser wird die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Rohmasse (68 mg) wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan:Essigester = 1:1, R_f = 0.80) filtriert. Nach Trennung über präparative HPLC werden mehrere Fraktionen erhalten, die annähernd gleiche NMR-Spektren haben.

Schmp.: > 300 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 9.88 (br, 2 H; CHO), 8.48 (s, 2 H; CH arom.), 8.15-8.12 (m, 2 H; CH arom.), 7.98-7.85 (m, 12 H; CH arom.), 7.54-7.51 (m, 2 H; CH arom.), 7.22-7.13 (m, 6 H; CH arom.), 7.07-7.02 (m, 4 H; CH arom.).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 191.5 (d; CHO), 145.3, 140.0, 139.9, 139.6, 139.4, 139.2, 139.1, 139.0, 138.9, 138.8, 138.7, 138.6, 138.4, 138.3, 138.3, 138.2, 136.6, 136.4, 136.3, 136.1, 136.0, 135.8, 134.9, 134.8, 134.3, 134.2, 133.7, 133.2, 133.1, 130.3, 130.2 (s; arom.), 130.1, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 129.6, 129.5, 129.0, 128.7, 128.5, 128.3, 127.7, 127.6, 127.4, 125.7, 125.6, 125.5, 125.5, 125.4, 125.4, 125.3, 125.2, 125.1, 125.0 (d; arom.).

7.3.4.6 Nitrierung des Tetramers 2

Nitrierung mit Nitriersäure: 10 mL Salpetersäure (65 %) und 14 mL Schwefelsäure (96 %) werden vorsichtig unter Eiskühlung zusammengegeben und portionsweise mit 20 mg (28 μ mol) Tetramer 2 innerhalb von 30 min versetzt. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, danach vorsichtig auf Eiswasser gegeben, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und mit einer Mischung aus Dichlormethan:Ethylacetat (1:1) extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der bräunliche Feststoff (20 mg) kann nicht näher charakterisiert werden.

Nitrierung mit Nitroniumtetrafluoroborat: 35 mg (30 μ mol) Octa-*tert*-butyltetramer werden unter Stickstoffatmosphäre in 35 mL Dichlormethan abs. gelöst und mit 400 mg (3 mmol) Nitroniumtetrafluoroborat versetzt. Die Reaktionslösung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt und danach mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wird ein bräunlicher Feststoff (50 mg) erhalten, der nicht näher charakterisiert werden kann.

7.4 Dehydrocyclisierungen

7.4.1 Photochemische Dehydrocyclisierung von Tetramer 2

12 mg (18 μmol) Tetramer **2**, 25 mg (98 μmol) Iod und 10 mL Benzol werden in einem Quarzröhrchen vorgelegt und unter Rühren 12 h mit einer Quecksilberhochdruckstrahler (150 W) belichtet. Nach Waschen mit Pyrosulfitlösung, Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht. Es kann keine Umsetzung festgestellt werden.

7.4.2 Dehydrocyclisierung von Tetramer 2 unter SCHOLL/KOVACIC-Bedingungen

15 mg (21 μmol) Tetramer **2** werden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Spatelspitze Aluminiumchlorid und Kupfer(I)chlorid (wasserfrei) in 10 mL Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Raumtemp. 75 h gerührt. Die leicht dunkle Lösung wird in Wasser gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser, 40 mL Salzsäure (2 M) und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Produktgemisch (24 mg) wird massenspektrometrisch untersucht.

MS (70 eV): m/z (%): 704 (1), 702 (2), 381 (16), 354 (22), 350 (26), 207 (100), 178 (28).

7.4.3 Pyrolyseversuche: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Pyrolyseofen mit dem Quarzrohr wird auf die angegebene Temperatur gebracht und gewartet, bis sich stabile Bedingungen eingestellt haben. Danach wird die zu pyrolysierende Substanz in einem Quarzschiffchen in die Sublimationszone des Quarzrohres vorgelegt und die Apparatur komplett evakuiert. Dann wird ein definierter Trägergasstrom (Argon) eingestellt, einige Zeit gewartet, bis dieser konstant ist und dann mit Hilfe des Vakuumcontrollers der definierte Druck eingestellt. Wenn dann stabile Bedingungen herrschen, wird durch die Heizleitung langsam die Temperatur erhöht, bis es zu einer Sublimation der Substanz kommt. Nachdem die Substanz vollständig sublimiert wurde (1-3 h), wird die Temperatur der Heizleitung nochmals erhöht (15 min) und danach sowohl die Heizleitung als auch der Röhrenofen ausgeschaltet sowie der Trägergasstrom geschlossen. Erst ab einer Temperatur des Röhrenofens von unter 300 °C wird belüftet. Nachdem die Apparatur vollständig auf Raumtemp. abgekühlt ist, wird die Kühlfalle mit 100 mL Dichlormethan gespült und das Pyrolyserohr in einer Umlaufapparatur mit 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden zusammengegeben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und mittels analytischer HPLC untersucht. Bei den präparativen Pyrolysen wird das Produktgemisch mehrmals über präparative HPLC aufgetrennt.

7.4.4 Pyrolyse Tetramer 2

7.4.4.1 Bestimmung der optimalen Pyrolysetemperatur

Durchführung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

Tabelle 7. Pyrolysen Tetramer 2 mit Katalysatoren.

Menge Tetramer	Temperatur	Druck	Trärgasstrom	Ausbeute*
20 mg (28 μmol)	700 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	19 mg (95 %)
20 mg (28 μmol)	800 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	18 mg (90 %)
20 mg (28 μmol)	900 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	14 mg (70 %)
20 mg (28 μmol)	1000 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	8 mg (40 %)
20 mg (28 μmol)	1200 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	5 mg (25 %)

*: Ausbeute an Isomerengemisch bezogen auf die Masse.

7.4.4.2 Bestimmung des optimalen Trärgasstroms und Vakuums

Durchführung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

Tabelle 8. Pyrolysen Tetramer 2; Variation Trärgasstrom und Druck.

Menge Tetramer	Temperatur	Druck	Trärgasstrom	Ausbeute*
20 mg (28 μmol)	800 °C	3.5 mbar	10 mL min ⁻¹	16 mg (80 %)
20 mg (28 μmol)	800 °C	3.5 mbar	50 mL min ⁻¹	18 mg (90 %)
20 mg (28 μmol)	800 °C	6.5 mbar	200 mL min ⁻¹	18 mg (90 %)

*: Ausbeute an Isomerengemisch bezogen auf die Masse.

7.4.4.3 Pyrolysen mit Katalysator

Bei den Pyrolysen mit Katalysator wird die allgemeine Arbeitsvorschrift verwendet, wobei in die Pyrolysezone des Röhrenofens ein Draht mit einer definierten Oberfläche (785 mm²) des entsprechenden Katalysators eingebracht wird:

Tabelle 9. Pyrolysen Tetramer 2 mit Katalysatoren.

Versuch*	Temperatur	Druck	Trägergasstrom	Ausbeute**
ohne	800 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	18 mg (90 %)
Kupfer	800 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	20 mg(100 %)
Nickel	800 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	19 mg (95 %)

*: eingesetzt wurden jeweils 20 mg (28 µmol) Tetramer 2.

**.: Ausbeute an Isomerengemisch bezogen auf die Masse.

7.4.4.4 Präparative Pyrolysen des Tetramers 2

Durchführung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift; bei der Trennung werden mehrere Ansätze zusammengenommen und zusätzlich vor der präparativen HPLC eine Trennung per Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan:Dichlormethan = 2:1) vorgenommen.

Bedingungen: 800 °C, 2.5 mbar, 15 mL min⁻¹.

eingesetzt: 250 mg (355 µmol) Tetramer 2.

Ausbeute: 220 mg (90 % Massenausbeute) eines Isomerengemisches.

davon 100 mg (142 µmol; 40 %) Tetramer; 60 % Umsatz.

Isoliertes Pyrolyseprodukt 63:

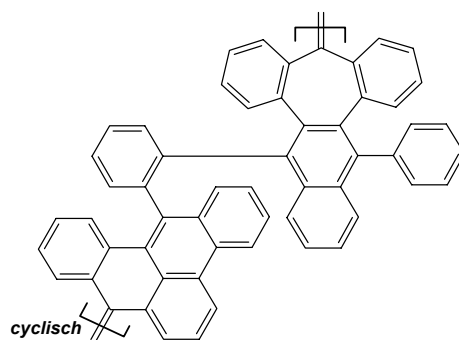
Ausbeute: 12 mg (17 μ mol; 5 %).

Schmp.: >300 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 8.14 (dd, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H; CH arom.), 8.11 (dd, 3J = 8.8 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1 H; CH arom.), 8.07 (dd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H; CH arom.), 8.06 (dd, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H; CH arom.), 7.61 (ddd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H; CH arom.), 7.58-7.50 (m, 4 H; CH arom.), 7.49-7.41 (m, 3 H; CH arom.), 7.24-7.17 (m, 3 H; CH arom.), 7.13 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1 H; CH arom.), 7.06 (ddd, 3J = 6.9 Hz, 3J = 7.0 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H; CH arom.), 7.04-7.00 (m, 2 H; CH arom.), 6.99 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H; CH arom.), 6.93-6.80 (m, 6 H; CH arom.), 6.77-6.72 (m, 2 H; CH arom.), 6.66 (ddd, 3J = 6.6 Hz, 3J = 6.8 Hz, 4J = 1.3 Hz, 1 H; CH arom.), 6.56 (dd, 3J = 7.8 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1 H; CH arom.), 6.40 (ddd, 3J = 7.6 Hz, 3J = 7.6 Hz, 4J = 1.4 Hz, 1 H; CH arom.), 4.65 (d, 3J = 7.6 Hz, 1 H; CH arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3/TMS): δ = 148.7, 145.6, 145.5, 143.3, 143.3, 141.2, 139.9, 138.0, 137.2, 136.4, 136.3, 136.2, 136.0, 135.1, 133.6, 133.1, 132.3, 131.4, 130.1, 129.9 (s; arom.), 135.1, 134.8, 134.6, 134.2, 133.2, 132.2, 130.9, 128.6, 128.4, 128.4, 128.2, 128.0, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.7, 126.6, 126.2, 126.2, 126.1, 126.1, 126.0, 126.0, 125.6, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 122.6, 121.4, 121.0 (d; arom.).

MS (70 eV): m/z (%): 704 (100) [M^+], 628 (12), 352 (23).



63

7.4.4.5 Oxidation des Isomerengemisches mit DDQ

20 mg (28 μmol) des Pyrolyseisomerengemisches werden unter Argonatmosphäre in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit 25 mg (110 μmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*para*-benzochinon (DDQ) versetzt und bei Raumtemp. 24 h gerührt. Nach Filtration über Kieselgel wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über analytische HPLC mit dem Edukt verglichen. Es kann keine Umsetzung beobachtet werden.

7.4.5 Pyrolyse Octa-*tert*-butyltetramer 49

Durchführung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

Tabelle 10. Pyrolysen Octa-*tert*-butyltetramer 49.

Menge Tetramer	Temperatur	Druck	Trärgasstrom	Ausbeute*
15 mg (13 μmol)	480 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	14 mg (93 %)
17 mg (15 μmol)	640 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	17 mg (100 %)
17 mg (15 μmol)	720 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	10 mg (59 %)

*: Ausbeute an Isomerengemisch bezogen auf die Masse.

7.4.6 Pyrolyse Kammerphan 32

Durchführung analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

Tabelle 11. Pyrolysen Kammerphan 32.

Menge Tetramer	Temperatur	Druck	Trärgasstrom	Ausbeute*
10 mg (13 μmol)	480 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	9 mg (90 %)
10 mg (13 μmol)	660 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	9 mg (90 %)
10 mg (13 μmol)	800 °C	2.5 mbar	15 mL min ⁻¹	5 mg (50 %)

*: Ausbeute an Isomerengemisch bezogen auf die Masse.

8. Anhang

8.1 Semiempirische Berechnungen der Dehydrocyclisierungen

Die folgenden semiempirischen Rechnungen der Enthalpien wurden mit AM1 und PM3 durchgeführt. Die Nummerierung der neu entstandenen Bindung bezieht sich dabei die *Abbildung 41*.

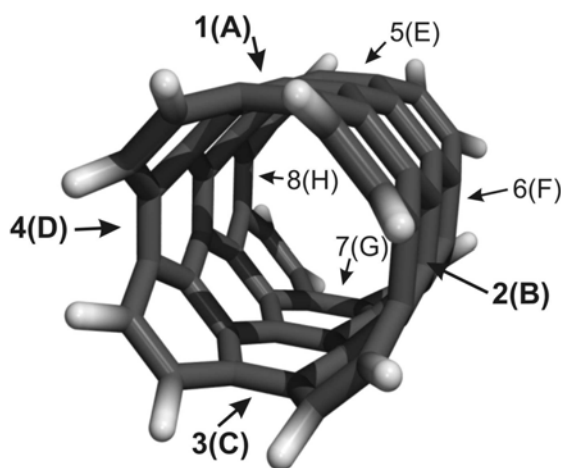


Abbildung 41. Definition der Ringschlusspositionen für die semiempirischen Berechnungen anhand des Picotubes **3**.

8.1.1 Relative Enthalpien einzelner Dehydrocyclisierungsschritte

Tabelle 12. Enthalpien der möglichen Isomere bei der dehydrierende Cyclisierung des Tetramers 2 zum Picotube 3.

Isomer und Enthalpie (kcal mol ⁻¹) (AM1 und PM3)										
Ring- schluss	“Tetramer”									
0	AM1: 348.44 PM3: 310.77									
1	1 AM1: 356.89 PM3: 317.80									
2	12		13		15		16		17	
	AM1: 381.61 PM3: 339.75		AM1: 360.13 PM3: 322.75		AM1: 364.35 PM3: 388.15		AM1: 374.49 PM3: 334.35		AM1: 360.06 PM3: 322.51	
3	123		125		127		135		136	
	AM1: 403.28 PM3: 358.60		AM1: 398.70 PM3: 357.12		AM1: 394.54 PM3: 352.56		AM1: 363.47 PM3: 327.47		AM1: 388.10 PM3: 347.78	
4	1234		1235		1256		1257		1258	
	AM1: 440.43 PM3: 388.84		AM1: 415.20 PM3: 371.85		AM1: 427.72 PM3: 383.28		AM1: 407.30 PM3: 366.11		AM1: 426.77 PM3: 381.07	
5	12345		12356		12357		12358		12368	
	AM1: 458.16 PM3: 406.86		AM1: 451.65 PM3: 403.74		AM1: 424.99 PM3: 381.39		AM1: 451.06 PM3: 402.67		AM1: 443.69 PM3: 397.52	
6	123456		123457		123567		123568		123578	
	AM1: 488.37 PM3: 434.05		AM1: 473.20 PM3: 422.97		AM1: 474.65 PM3: 424.48		AM1: 481.98 PM3: 430.10		AM1: 475.41 PM3: 425.09	
7	1234567 AM1: 516.23 PM3: 459.33									
8	Picotube AM1: 554.40 PM3: 492.06									
							1357 AM1: 364.83 PM3: 328.17		1368 AM1: 410.29 PM3: 368.73	

8.1.2 Elektrocyclische Ringschlüsse mit anschließender 1,3-sigmatroper Umlagerung

Alle Enthalpien berechnet mit AM1 in [kcal mol⁻¹]:

Edukt:	<u>Tetramer [348.438]</u>		
1. Ringschluss:	<u>1</u> [387.760]	1,3-sigmatrop zu	<u>A</u> [357.417]
2. Ringschluss:	A2 [393.586]	"	AB [370.030]
	A3 [395.049]	"	AC [364.829]
	A5 [428.697]		keine Umlagerung möglich
	<u>A6</u> [395.275]	"	<u>AF</u> [359.832]
	A7 [394.417]	"	AG [365.678]
3. Ringschluss:	AB3 [406.076]	"	ABC [383.624]
	AB5 [-]		keine Umlagerung möglich
	AB7 [406.682]	"	ABG [372.872]
	AC2 [400.057]	"	ABC [383.624]
	AC5 [-]		keine Umlagerung möglich
	AC6 [401.692]	"	ACF [360.202]
	AF2 [-]		keine Umlagerung möglich
	<u>AF3</u> [395.934]	"	<u>ACF</u> [360.202]
	AF4 [393.138]	"	ADF=ABG [372.872]
	AG2 [400.645]	"	ABG [372.872]
	AG3 [-]		keine Umlagerung möglich
4. Ringschluss:	ABC4 [396.067]	"	ABCD [403.562]
	ABC5 [-]		keine Umlagerung möglich
	ABC6 [-]		keine Umlagerung möglich
	ABC8 [419.162]	"	ABCH [379.984]
	ABG3 [-]		keine Umlagerung möglich
	ABG4 [406.671]	"	ABDG=ABCH [379.984]
	ABG5 [-]		keine Umlagerung möglich
	ABG6 [-]		keine Umlagerung möglich
	ABG8 [406.176]	"	ABGH [377.426]
	ACF2 [-]		keine Umlagerung möglich
	ACF4 [391.213]	"	ACDF=ABCH [379.984]
	ABG5 [-]		keine Umlagerung möglich
	<u>ACF8</u> [394.327]	"	<u>ACFH</u> [350.372] = Produkt 61

8.2 Berechnete und experimentelle IR-Spektren des Tetramers 2

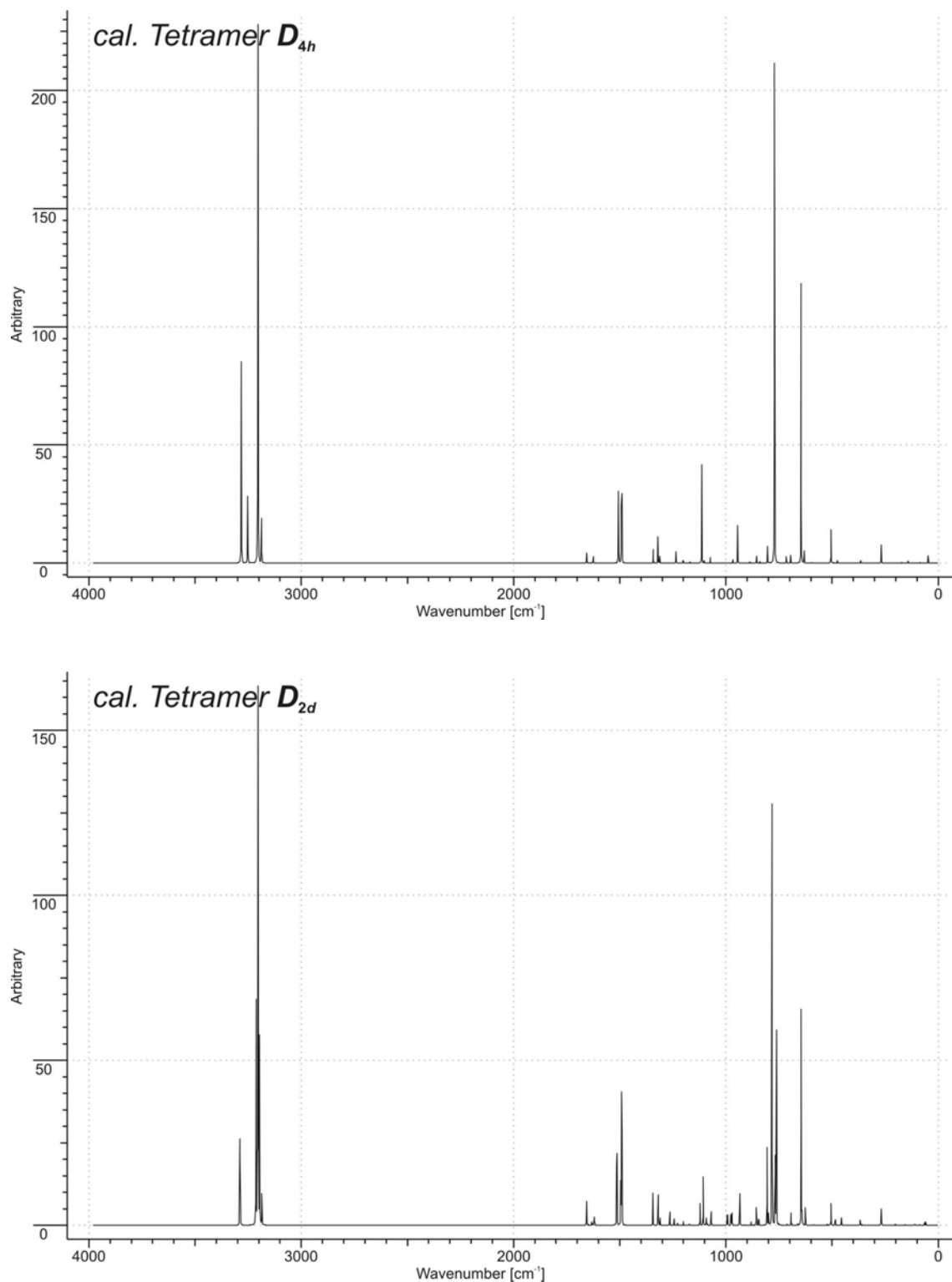


Abbildung 42. Berechnete IR-Spektren (B3LYP/6-31G*) des Tetramers 2.

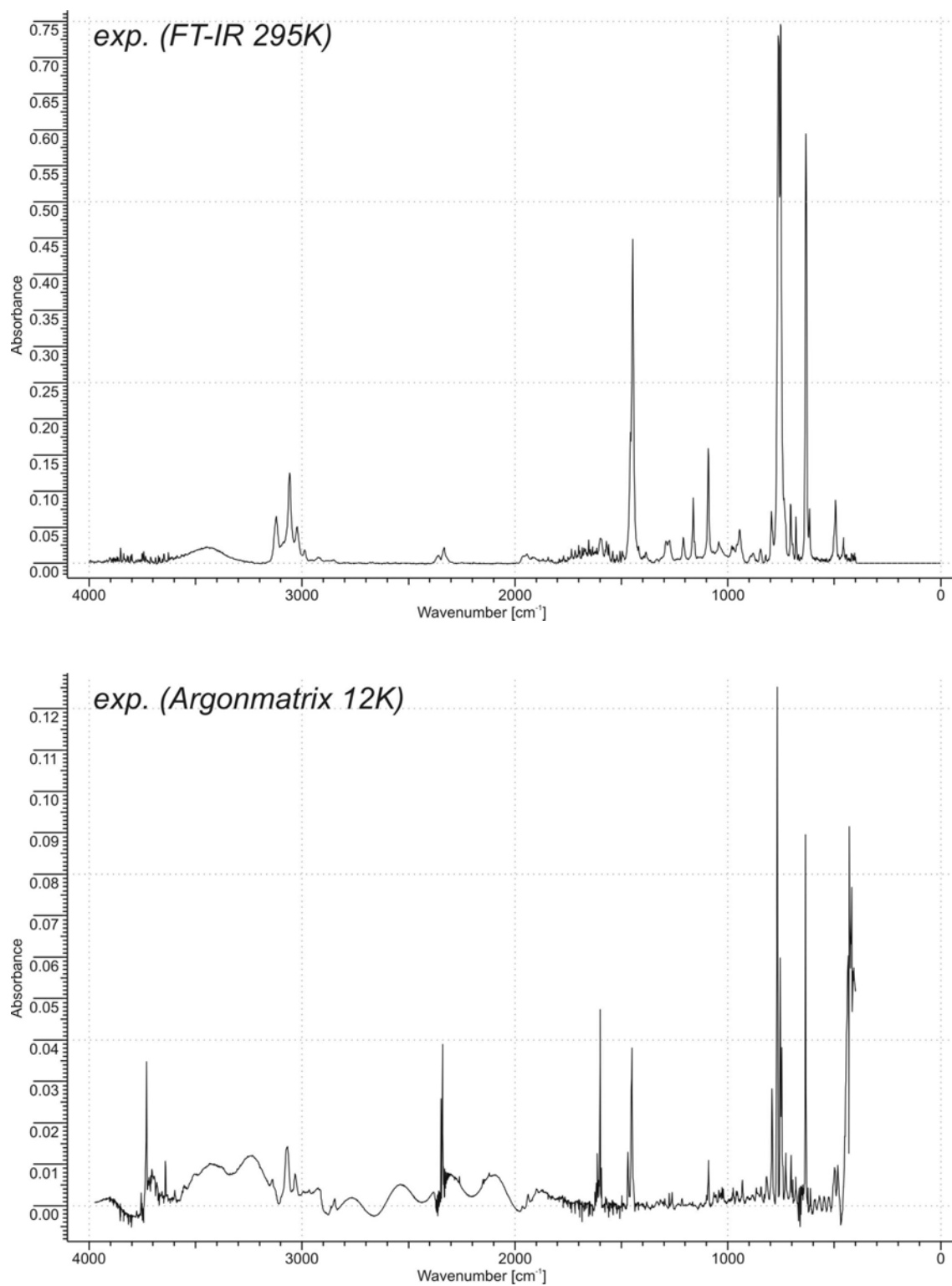


Abbildung 43. Experimentelle IR-Spektren (295 K bzw. Argonmatrix bei 12 K) des Tetramers **2**.

8.3 Kristallstrukturanalytische Daten des Pyrolyseproduktes 63

Tabelle 13. Messprotokoll für $C_{56}H_{32}$.

Kristall Daten:

Verbindung:	$C_{56}H_{32}$
Formel:	$C_{56}H_{32}$
Kristall-Farbe, -Habitus:	Transparenter, farbloser Block
Kristallformat:	0.4 mm · 0.1 mm · 0.1 mm
Molekulargewicht:	704.82 g/mol
Raumgruppe:	monoklin $P2_1/n$; IT – Nr.: 14
Berechnete Dichte:	1.314 g · cm ³
F(000):	1472
Gitterparameter	Least-Squares-Verfeinerung von 8001 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen $21^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
	$a = 8.5137 \text{ (5) } \text{\AA}$ $\alpha = 90.00$ $b = 20.207 \text{ (1) } \text{\AA}$ $\beta = 101.700 \text{ (7) } ^\circ$ $c = 21.141 \text{ (1) } \text{\AA}$ $\gamma = 90.0$ $V = 3561.5 \text{ (4) } \text{\AA}^3$ $Z = 4$

Datensammlung

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-K α ; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Messtemperatur:	150 K
Messbereich:	$3^\circ \leq 2\theta \leq 56^\circ$ $-11 \leq h \leq 11$ $-26 \leq k \leq 26$ $-27 \leq l \leq 27$
Messbereich in Phi:	0-152° (190 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild	20 min.
Phi-Messmodus:	Oszillierend
Detektor-Abstand:	60 mm
Indizierung:	1291 Reflexe
Mosaikbreite:	0.010
Integration:	Dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 80/ max.: 300

Strukturlösung und Verfeinerung:

Reflexe:	27932 gemessene Reflexe	
	396 systematische ausgelöschte Reflexe	
	8303 unabhängige Reflexe	
	0 unterdrückte Reflexe	
	8303 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet	
	6613 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	
Durchschnittliches $I/\sigma(I)$	21.13	
R_{int} :	$\Sigma F_o^2 - (F_o^2)_{mean} / [\Sigma F_o^2] = 0.0389$	
Absorptionskorrektur:	keine; $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS-97)	
Strukturverfeinerung:	Full-Matrix Least-Squares gegen F^2 (SHELXL-97)	
Parameter:	In der asymmetrischen Einheit:	
	56 C-, 4 N-, 4-O-Atome	anisotrope Auslenkungsparameter
	32 H-Atome	isotrope Auslenkungsparameter
	506 Parameter full matrix verfeinert	
Reflexe pro Parameter:	16.4	
Wasserstoffatome:	Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d_{C-H} (aromatisch) = 0.95) und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [$U_{iso} = 1.2 \times U_{eq}(C_{aromatisch})$] nach dem Reitermodell verfeinert.	
Atomformfaktoren:	Für Neutralatome	
LP-Korrektur:	Ja	
Extinktionskorrektur:	$F^* = F_c (k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25})$	$x = 0.026(2)$
Gewichtung:	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0677 \cdot P)^2 + 0.71 \cdot P]$; $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$	
Shift/Error:	≤ 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus	
Restelektronendichte:	Max.: 0.36 / Min.: -0.28 e/Å ³	
R1 für 6613 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	= 0.0452
R1 für alle 8303 Reflexe		= 0.0589
wR2 für 6613 $F_o > 4\sigma(F_o)$	$wR2 = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$	= 0.1117
wR2 für alle 8303 Reflexe		= 0.1198
Goodness of fit (Alle R.)	$S = [\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$	= 1.047
Restrained GoF (Alle R.)		= 1.047
Restraints	0	

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB

Es wurde eine zusätzliche Messung bis $\Phi = 180.8^\circ$ mit 2.5 min. pro Bild durchgeführt und beide Datensätze aufeinander skaliert.

Tabelle 14. Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

	X	Y	Z	U_{eq}
C(1)	10326 (2)	2941 (1)	8511 (1)	21 (1)
C(2)	9162 (1)	2479 (1)	8630 (1)	19 (1)
C(3)	9523 (2)	2076 (1)	9175 (1)	23 (1)
C(4)	10979 (2)	2127 (1)	9610 (1)	27 (1)
C(5)	12119 (2)	2571 (1)	9493 (1)	30 (1)
C(6)	11804 (2)	2967 (1)	8943 (1)	29 (1)
C(7)	10017 (1)	3313 (1)	7878 (1)	21 (1)
C(8)	9439 (1)	3960 (1)	7788 (1)	20 (1)
C(9)	9518 (2)	4435 (1)	8339 (1)	22 (1)
C(10)	10997 (2)	4548 (1)	8756 (1)	27 (1)
C(11)	11146 (2)	5014 (1)	9247 (1)	33 (1)
C(12)	9839 (2)	5390 (1)	9323 (1)	33 (1)
C(13)	8363 (2)	5295 (1)	8912 (1)	28 (1)
C(14)	8191 (2)	4817 (1)	8426 (1)	23 (1)
C(15)	6676 (2)	4694 (1)	7940 (1)	21 (1)
C(16)	6795 (2)	5037 (1)	7329 (1)	22 (1)
C(17)	5895 (2)	5609 (1)	7147 (1)	26 (1)
C(18)	6273 (2)	6029 (1)	6678 (1)	29 (1)
C(19)	7579 (2)	5883 (1)	6403 (1)	29 (1)
C(20)	8451 (2)	5308 (1)	6569 (1)	25 (1)
C(21)	8053 (2)	4865 (1)	7021 (1)	21 (1)
C(22)	8842 (1)	4201 (1)	7140 (1)	20 (1)
C(23)	8858 (1)	3798 (1)	6610 (1)	21 (1)
C(24)	9543 (1)	3152 (1)	6694 (1)	22 (1)
C(25)	9560 (2)	2721 (1)	6164 (1)	26 (1)
C(26)	10277 (2)	2112 (1)	6253 (1)	30 (1)
C(27)	11041 (2)	1909 (1)	6876 (1)	30 (1)
C(28)	10983 (2)	2299 (1)	7398 (1)	26 (1)
C(29)	10189 (1)	2922 (1)	7329 (1)	22 (1)
C(30)	8126 (2)	4011 (1)	5934 (1)	24 (1)
C(31)	6467 (2)	3994 (1)	5720 (1)	36 (1)
C(32)	5781 (2)	4180 (1)	5094 (1)	47 (1)
C(33)	6729 (2)	4390 (1)	4674 (1)	44 (1)
C(34)	8373 (2)	4405 (1)	4878 (1)	34 (1)
C(35)	9064 (2)	4213 (1)	5505 (1)	27 (1)
C(36)	7575 (1)	2453 (1)	8164 (1)	19 (1)
C(37)	7253 (2)	1978 (1)	7640 (1)	21 (1)
C(38)	8192 (2)	1399 (1)	7659 (1)	26 (1)
C(39)	7845 (2)	927 (1)	7184 (1)	30 (1)
C(40)	6543 (2)	1018 (1)	6672 (1)	31 (1)
C(41)	5602 (2)	1576 (1)	6639 (1)	27 (1)
C(42)	5926 (2)	2072 (1)	7117 (1)	22 (1)
C(43)	5026 (1)	2689 (1)	7074 (1)	22 (1)
C(44)	3922 (2)	2894 (1)	6518 (1)	26 (1)
C(45)	3240 (2)	3513 (1)	6485 (1)	30 (1)
C(46)	3686 (2)	3974 (1)	6985 (1)	27 (1)
C(47)	4740 (1)	3788 (1)	7541 (1)	22 (1)
C(48)	5627 (2)	4232 (1)	8054 (1)	21 (1)
C(49)	5801 (1)	3955 (1)	8712 (1)	22 (1)
C(50)	5440 (2)	4297 (1)	9235 (1)	26 (1)
C(51)	5614 (2)	3988 (1)	9831 (1)	28 (1)
C(52)	6174 (2)	3341 (1)	9912 (1)	28 (1)
C(53)	6515 (2)	2996 (1)	9388 (1)	24 (1)
C(54)	6335 (1)	3300 (1)	8782 (1)	21 (1)
C(55)	6470 (1)	2940 (1)	8189 (1)	20 (1)
C(56)	5337 (1)	3125 (1)	7605 (1)	20 (1)

Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors

Tabelle 15. Anisotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	20 (1)	25 (1)	18 (1)	2 (1)	3 (1)	-1 (1)
C(2)	19 (1)	22 (1)	16 (1)	-1 (1)	4 (1)	1 (1)
C(3)	24 (1)	26 (1)	21 (1)	4 (1)	7 (1)	1 (1)
C(4)	30 (1)	32 (1)	18 (1)	5 (1)	3 (1)	4 (1)
C(5)	25 (1)	37 (1)	25 (1)	3 (1)	-5 (1)	-1 (1)
C(6)	22 (1)	34 (1)	28 (1)	6 (1)	-1 (1)	-6 (1)
C(7)	16 (1)	26 (1)	19 (1)	3 (1)	2 (1)	-4 (1)
C(8)	18 (1)	25 (1)	19 (1)	2 (1)	3 (1)	-4 (1)
C(9)	25 (1)	23 (1)	17 (1)	3 (1)	2 (1)	-7 (1)
C(10)	26 (1)	33 (1)	21 (1)	4 (1)	1 (1)	-8 (1)
C(11)	36 (1)	38 (1)	22 (1)	2 (1)	-3 (1)	-16 (1)
C(12)	49 (1)	29 (1)	19 (1)	-3 (1)	3 (1)	-14 (1)
C(13)	39 (1)	25 (1)	21 (1)	0 (1)	7 (1)	-6 (1)
C(14)	28 (1)	23 (1)	17 (1)	1 (1)	4 (1)	-7 (1)
C(15)	23 (1)	22 (1)	18 (1)	-2 (1)	5 (1)	1 (1)
C(16)	24 (1)	22 (1)	18 (1)	-2 (1)	1 (1)	-4 (1)
C(17)	27 (1)	26 (1)	23 (1)	-2 (1)	2 (1)	1 (1)
C(18)	34 (1)	24 (1)	26 (1)	3 (1)	-3 (1)	1 (1)
C(19)	34 (1)	27 (1)	22 (1)	5 (1)	1 (1)	-6 (1)
C(20)	27 (1)	26 (1)	20 (1)	0 (1)	3 (1)	-5 (1)
C(21)	23 (1)	22 (1)	17 (1)	0 (1)	1 (1)	-3 (1)
C(22)	20 (1)	22 (1)	19 (1)	2 (1)	3 (1)	-3 (1)
C(23)	19 (1)	25 (1)	18 (1)	2 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(24)	19 (1)	25 (1)	22 (1)	2 (1)	5 (1)	-3 (1)
C(25)	28 (1)	27 (1)	24 (1)	0 (1)	6 (1)	-3 (1)
C(26)	35 (1)	27 (1)	30 (1)	-4 (1)	12 (1)	-2 (1)
C(27)	34 (1)	25 (1)	35 (1)	4 (1)	14 (1)	4 (1)
C(28)	25 (1)	28 (1)	27 (1)	7 (1)	8 (1)	2 (1)
C(29)	18 (1)	25 (1)	23 (1)	3 (1)	6 (1)	-2 (1)
C(30)	26 (1)	24 (1)	19 (1)	-1 (1)	2 (1)	1 (1)
C(31)	26 (1)	50 (1)	31 (1)	2 (1)	0 (1)	-4 (1)
C(32)	34 (1)	63 (1)	38 (1)	5 (1)	-11 (1)	-2 (1)
C(33)	58 (1)	43 (1)	23 (1)	4 (1)	-11 (1)	2 (1)
C(34)	52 (1)	30 (1)	21 (1)	1 (1)	8 (1)	2 (1)
C(35)	30 (1)	28 (1)	24 (1)	1 (1)	6 (1)	3 (1)
C(36)	19 (1)	23 (1)	16 (1)	1 (1)	4 (1)	-3 (1)
C(37)	21 (1)	24 (1)	20 (1)	-2 (1)	7 (1)	-4 (1)
C(38)	24 (1)	26 (1)	28 (1)	-2 (1)	7 (1)	-1 (1)
C(39)	32 (1)	27 (1)	35 (1)	-8 (1)	12 (1)	-1 (1)
C(40)	39 (1)	30 (1)	27 (1)	-11 (1)	11 (1)	-8 (1)
C(41)	29 (1)	31 (1)	20 (1)	-4 (1)	5 (1)	-9 (1)
C(42)	21 (1)	26 (1)	19 (1)	-1 (1)	6 (1)	-6 (1)
C(43)	17 (1)	27 (1)	20 (1)	-1 (1)	3 (1)	-6 (1)
C(44)	22 (1)	35 (1)	20 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-6 (1)
C(45)	20 (1)	40 (1)	25 (1)	3 (1)	-4 (1)	-2 (1)
C(46)	20 (1)	32 (1)	27 (1)	3 (1)	1 (1)	2 (1)
C(47)	17 (1)	28 (1)	22 (1)	-1 (1)	4 (1)	-2 (1)
C(48)	20 (1)	24 (1)	20 (1)	-1 (1)	4 (1)	3 (1)
C(49)	18 (1)	25 (1)	22 (1)	-2 (1)	5 (1)	-3 (1)
C(50)	26 (1)	26 (1)	26 (1)	-4 (1)	8 (1)	-2 (1)
C(51)	30 (1)	34 (1)	23 (1)	-8 (1)	9 (1)	-5 (1)
C(52)	28 (1)	36 (1)	19 (1)	-1 (1)	5 (1)	-4 (1)
C(53)	24 (1)	28 (1)	21 (1)	-1 (1)	5 (1)	-1 (1)
C(54)	17 (1)	25 (1)	20 (1)	-2 (1)	4 (1)	-3 (1)
C(55)	19 (1)	22 (1)	18 (1)	0 (1)	4 (1)	-4 (1)
C(56)	15 (1)	27 (1)	19 (1)	-1 (1)	4 (1)	-3 (1)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form: $-2\pi^2(h^2 \cdot a^2 U_{11} + \dots + 2hka \cdot b \cdot U_{12})$

Tabelle 16. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

	X	Y	Z	U_{eq}
H(3)	8756	1760	9251	28
H(4)	11189	1857	9985	32
H(5)	13119	2606	9787	36
H(6)	12610	3260	8859	35
H(10)	11912	4303	8702	33
H(11)	12151	5075	9533	39
H(12)	9951	5713	9656	39
H(13)	7468	5556	8961	33
H(17)	5018	5712	7345	31
H(18)	5643	6411	6548	35
H(19)	7877	6180	6099	34
H(20)	9335	5212	6373	29
H(25)	9067	2858	5740	31
H(26)	10257	1827	5895	36
H(27)	11599	1499	6933	36
H(28)	11485	2151	7817	32
H(31)	5803	3853	6005	44
H(32)	4649	4164	4952	57
H(33)	6252	4522	4247	53
H(34)	9034	4546	4592	41
H(35)	10197	4220	5642	33
H(38)	9080	1336	8007	31
H(39)	8488	540	7204	37
H(40)	6304	692	6343	38
H(41)	4718	1628	6288	32
H(44)	3646	2600	6162	31
H(45)	2451	3630	6116	35
H(46)	3267	4411	6941	32
H(50)	5074	4741	9184	31
H(51)	5350	4220	10186	34
H(52)	6324	3137	10324	33
H(53)	6871	2550	9441	29

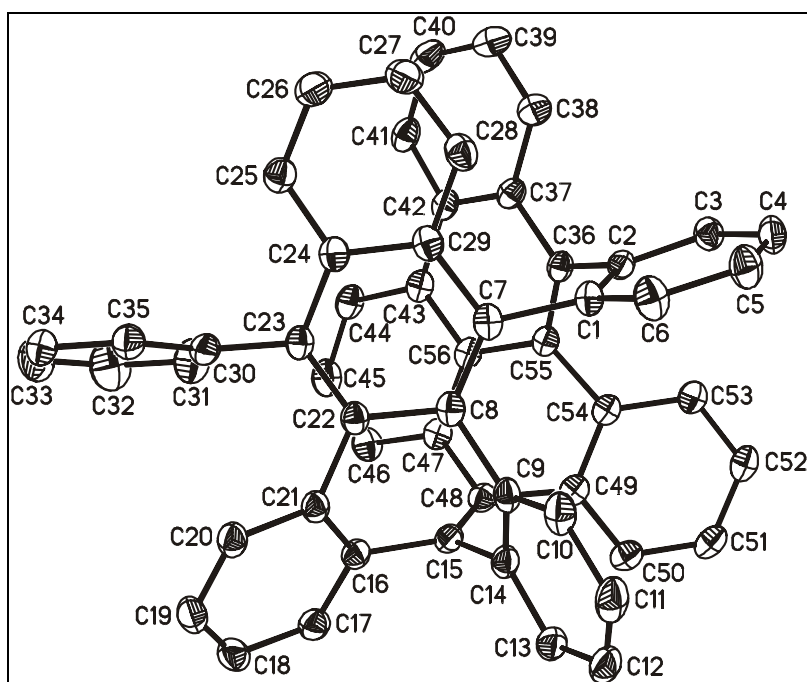


Tabelle 17. Geometrieparameter.

Bindungslängen [Å]

C(1) - C(6)	1.398	(2)	C(1) - C(2)	1.421	(2)
C(1) - C(7)	1.510	(2)	C(2) - C(3)	1.394	(2)
C(2) - C(36)	1.503	(2)	C(3) - C(4)	1.388	(2)
C(4) - C(5)	1.381	(2)	C(5) - C(6)	1.392	(2)
C(7) - C(8)	1.396	(2)	C(7) - C(29)	1.436	(2)
C(8) - C(22)	1.445	(2)	C(8) - C(9)	1.500	(2)
C(9) - C(10)	1.402	(2)	C(9) - C(14)	1.410	(2)
C(10) - C(11)	1.388	(2)	C(11) - C(12)	1.383	(2)
C(12) - C(13)	1.389	(2)	C(13) - C(14)	1.395	(2)
C(14) - C(15)	1.499	(2)	C(15) - C(48)	1.346	(2)
C(15) - C(16)	1.487	(2)	C(16) - C(17)	1.397	(2)
C(16) - C(21)	1.406	(2)	C(17) - C(18)	1.391	(2)
C(18) - C(19)	1.387	(2)	C(19) - C(20)	1.386	(2)
C(20) - C(21)	1.401	(2)	C(21) - C(22)	1.497	(2)
C(22) - C(23)	1.387	(2)	C(23) - C(24)	1.427	(2)
C(23) - C(30)	1.502	(2)	C(24) - C(29)	1.421	(2)
C(24) - C(25)	1.422	(2)	C(25) - C(26)	1.369	(2)
C(26) - C(27)	1.406	(2)	C(27) - C(28)	1.365	(2)
C(28) - C(29)	1.423	(2)	C(30) - C(35)	1.384	(2)
C(30) - C(31)	1.393	(2)	C(31) - C(32)	1.387	(2)
C(32) - C(33)	1.381	(3)	C(33) - C(34)	1.379	(3)
C(34) - C(35)	1.391	(2)	C(36) - C(55)	1.370	(2)
C(36) - C(37)	1.451	(2)	C(37) - C(38)	1.412	(2)
C(37) - C(42)	1.423	(2)	C(38) - C(39)	1.373	(2)
C(39) - C(40)	1.396	(2)	C(40) - C(41)	1.376	(2)
C(41) - C(42)	1.410	(2)	C(42) - C(43)	1.456	(2)
C(43) - C(56)	1.409	(2)	C(43) - C(44)	1.411	(2)
C(44) - C(45)	1.375	(2)	C(45) - C(46)	1.403	(2)
C(46) - C(47)	1.379	(2)	C(47) - C(56)	1.430	(2)
C(47) - C(48)	1.490	(2)	C(48) - C(49)	1.481	(2)
C(49) - C(50)	1.390	(2)	C(49) - C(54)	1.396	(2)
C(50) - C(51)	1.386	(2)	C(51) - C(52)	1.390	(2)
C(52) - C(53)	1.389	(2)	C(53) - C(54)	1.401	(2)
C(54) - C(55)	1.475	(2)	C(55) - C(56)	1.452	(2)

Bindungswinkel [°]

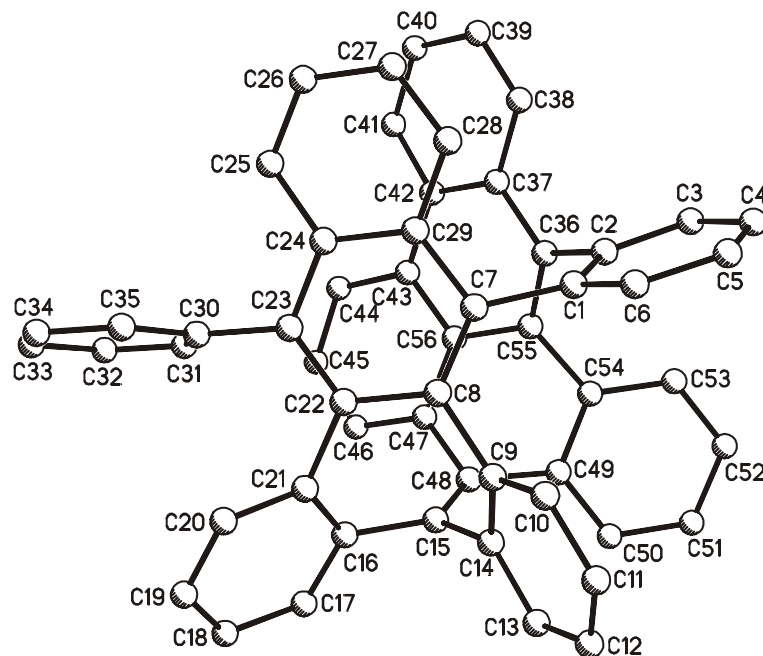
C(6) - C(1) - C(2)	118.4 (2)	C(6) - C(1) - C(7)	122.2 (2)
C(2) - C(1) - C(7)	118.8 (1)	C(3) - C(2) - C(1)	119.1 (2)
C(3) - C(2) - C(36)	122.7 (2)	C(1) - C(2) - C(36)	118.2 (2)
C(4) - C(3) - C(2)	121.4 (2)	C(5) - C(4) - C(3)	119.7 (2)
C(4) - C(5) - C(6)	120.0 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	121.3 (2)
C(8) - C(7) - C(29)	119.7 (2)	C(8) - C(7) - C(1)	125.4 (2)
C(29) - C(7) - C(1)	114.5 (2)	C(7) - C(8) - C(22)	119.4 (2)
C(7) - C(8) - C(9)	122.3 (2)	C(22) - C(8) - C(9)	118.1 (2)
C(10) - C(9) - C(14)	118.0 (2)	C(10) - C(9) - C(8)	119.0 (2)
C(14) - C(9) - C(8)	122.8 (2)	C(11) - C(10) - C(9)	121.0 (2)
C(12) - C(11) - C(10)	120.4 (2)	C(11) - C(12) - C(13)	119.9 (2)
C(12) - C(13) - C(14)	120.2 (2)	C(13) - C(14) - C(9)	120.5 (2)
C(13) - C(14) - C(15)	124.6 (2)	C(9) - C(14) - C(15)	114.8 (2)
C(48) - C(15) - C(16)	130.0 (2)	C(48) - C(15) - C(14)	120.2 (2)
C(16) - C(15) - C(14)	108.5 (1)	C(17) - C(16) - C(21)	120.3 (2)
C(17) - C(16) - C(15)	119.7 (2)	C(21) - C(16) - C(15)	118.6 (2)
C(18) - C(17) - C(16)	120.5 (2)	C(19) - C(18) - C(17)	119.4 (2)
C(20) - C(19) - C(18)	120.3 (2)	C(19) - C(20) - C(21)	121.2 (2)
C(20) - C(21) - C(16)	118.0 (2)	C(20) - C(21) - C(22)	121.6 (2)
C(16) - C(21) - C(22)	120.1 (2)	C(23) - C(22) - C(8)	120.5 (2)
C(23) - C(22) - C(21)	117.8 (1)	C(8) - C(22) - C(21)	121.8 (2)
C(22) - C(23) - C(24)	120.5 (2)	C(22) - C(23) - C(30)	122.0 (2)
C(24) - C(23) - C(30)	117.5 (2)	C(29) - C(24) - C(25)	118.8 (2)
C(29) - C(24) - C(23)	119.1 (2)	C(25) - C(24) - C(23)	122.1 (2)
C(26) - C(25) - C(24)	121.1 (2)	C(25) - C(26) - C(27)	120.1 (2)
C(28) - C(27) - C(26)	120.2 (2)	C(27) - C(28) - C(29)	121.5 (2)
C(24) - C(29) - C(28)	118.1 (2)	C(24) - C(29) - C(7)	120.0 (2)
C(28) - C(29) - C(7)	121.9 (2)	C(35) - C(30) - C(31)	118.4 (2)
C(35) - C(30) - C(23)	121.6 (2)	C(31) - C(30) - C(23)	119.9 (2)
C(32) - C(31) - C(30)	120.4 (2)	C(33) - C(32) - C(31)	120.5 (2)
C(34) - C(33) - C(32)	119.6 (2)	C(33) - C(34) - C(35)	119.9 (2)
C(30) - C(35) - C(34)	121.1 (2)	C(55) - C(36) - C(37)	118.7 (2)
C(55) - C(36) - C(2)	118.9 (2)	C(37) - C(36) - C(2)	121.9 (2)
C(38) - C(37) - C(42)	119.2 (2)	C(38) - C(37) - C(36)	120.5 (2)
C(42) - C(37) - C(36)	120.1 (2)	C(39) - C(38) - C(37)	121.2 (2)
C(38) - C(39) - C(40)	119.6 (2)	C(41) - C(40) - C(39)	120.6 (2)
C(40) - C(41) - C(42)	121.2 (2)	C(41) - C(42) - C(37)	118.0 (2)
C(41) - C(42) - C(43)	122.6 (2)	C(37) - C(42) - C(43)	119.2 (2)
C(56) - C(43) - C(44)	117.8 (2)	C(56) - C(43) - C(42)	118.3 (2)
C(44) - C(43) - C(42)	123.8 (2)	C(45) - C(44) - C(43)	120.9 (2)
C(44) - C(45) - C(46)	121.2 (2)	C(47) - C(46) - C(45)	119.4 (2)
C(46) - C(47) - C(56)	119.6 (2)	C(46) - C(47) - C(48)	126.9 (2)
C(56) - C(47) - C(48)	112.2 (2)	C(15) - C(48) - C(49)	119.1 (2)
C(15) - C(48) - C(47)	123.0 (2)	C(49) - C(48) - C(47)	113.2 (2)
C(50) - C(49) - C(54)	120.4 (2)	C(50) - C(49) - C(48)	124.3 (2)
C(54) - C(49) - C(48)	115.3 (2)	C(51) - C(50) - C(49)	120.0 (2)
C(50) - C(51) - C(52)	120.3 (2)	C(53) - C(52) - C(51)	119.8 (2)
C(52) - C(53) - C(54)	120.4 (2)	C(49) - C(54) - C(53)	119.1 (2)
C(49) - C(54) - C(55)	117.2 (2)	C(53) - C(54) - C(55)	123.2 (2)
C(36) - C(55) - C(56)	119.7 (2)	C(36) - C(55) - C(54)	124.0 (2)
C(56) - C(55) - C(54)	116.3 (2)	C(43) - C(56) - C(47)	120.3 (2)
C(43) - C(56) - C(55)	120.1 (2)	C(47) - C(56) - C(55)	118.9 (2)

Torsionswinkel [°]

C(6) - C(1) - C(2) - C(3)	1.0 (2)	C(7) - C(1) - C(2) - C(3)	172.2 (2)
C(6) - C(1) - C(2) - C(36)	-180.0 (2)	C(7) - C(1) - C(2) - C(36)	-8.8 (2)
C(1) - C(2) - C(3) - C(4)	1.3 (2)	C(36) - C(2) - C(3) - C(4)	-177.7 (2)
C(2) - C(3) - C(4) - C(5)	-2.0 (2)	C(3) - C(4) - C(5) - C(6)	0.3 (2)
C(4) - C(5) - C(6) - C(1)	2.1 (2)	C(2) - C(1) - C(6) - C(5)	-2.7 (2)
C(7) - C(1) - C(6) - C(5)	-173.6 (2)	C(6) - C(1) - C(7) - C(8)	-89.3 (2)
C(2) - C(1) - C(7) - C(8)	99.8 (2)	C(6) - C(1) - C(7) - C(29)	97.5 (2)
C(2) - C(1) - C(7) - C(29)	-73.3 (2)	C(29) - C(7) - C(8) - C(22)	7.4 (2)
C(1) - C(7) - C(8) - C(22)	-165.4 (2)	C(29) - C(7) - C(8) - C(9)	-168.3 (2)
C(1) - C(7) - C(8) - C(9)	18.9 (2)	C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	53.6 (2)
C(22) - C(8) - C(9) - C(10)	-122.2 (2)	C(7) - C(8) - C(9) - C(14)	-131.9 (2)
C(22) - C(8) - C(9) - C(14)	52.3 (2)	C(14) - C(9) - C(10) - C(11)	1.1 (2)
C(8) - C(9) - C(10) - C(11)	175.9 (2)	C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	-1.8 (2)
C(10) - C(11) - C(12) - C(13)	1.0 (2)	C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	0.6 (2)
C(12) - C(13) - C(14) - C(9)	-1.3 (2)	C(12) - C(13) - C(14) - C(15)	-177.3 (2)
C(10) - C(9) - C(14) - C(13)	0.5 (2)	C(8) - C(9) - C(14) - C(13)	-174.2 (2)
C(10) - C(9) - C(14) - C(15)	176.8 (2)	C(8) - C(9) - C(14) - C(15)	2.2 (2)
C(13) - C(14) - C(15) - C(48)	-93.0 (2)	C(9) - C(14) - C(15) - C(48)	90.8 (2)
C(13) - C(14) - C(15) - C(16)	98.9 (2)	C(9) - C(14) - C(15) - C(16)	-77.3 (2)
C(48) - C(15) - C(16) - C(17)	86.3 (2)	C(14) - C(15) - C(16) - C(17)	-107.1 (2)
C(48) - C(15) - C(16) - C(21)	-107.2 (2)	C(14) - C(15) - C(16) - C(21)	59.4 (2)
C(21) - C(16) - C(17) - C(18)	-2.6 (2)	C(15) - C(16) - C(17) - C(18)	163.6 (2)
C(16) - C(17) - C(18) - C(19)	-1.5 (2)	C(17) - C(18) - C(19) - C(20)	3.2 (2)
C(18) - C(19) - C(20) - C(21)	-0.7 (2)	C(19) - C(20) - C(21) - C(16)	-3.4 (2)
C(19) - C(20) - C(21) - C(22)	171.8 (2)	C(17) - C(16) - C(21) - C(20)	5.0 (2)
C(15) - C(16) - C(21) - C(20)	-161.4 (2)	C(17) - C(16) - C(21) - C(22)	-170.2 (2)
C(15) - C(16) - C(21) - C(22)	23.4 (2)	C(7) - C(8) - C(22) - C(23)	-0.8 (2)
C(9) - C(8) - C(22) - C(23)	175.1 (2)	C(7) - C(8) - C(22) - C(21)	173.5 (2)
C(9) - C(8) - C(22) - C(21)	-10.6 (2)	C(20) - C(21) - C(22) - C(23)	-51.9 (2)
C(16) - C(21) - C(22) - C(23)	123.2 (2)	C(20) - C(21) - C(22) - C(8)	133.6 (2)
C(16) - C(21) - C(22) - C(8)	-51.3 (2)	C(8) - C(22) - C(23) - C(24)	-3.4 (2)
C(21) - C(22) - C(23) - C(24)	-177.9 (2)	C(8) - C(22) - C(23) - C(30)	175.0 (2)
C(21) - C(22) - C(23) - C(30)	0.4 (2)	C(22) - C(23) - C(24) - C(29)	0.9 (2)
C(30) - C(23) - C(24) - C(29)	-177.5 (2)	C(22) - C(23) - C(24) - C(25)	179.0 (2)
C(30) - C(23) - C(24) - C(25)	0.6 (2)	C(29) - C(24) - C(25) - C(26)	-4.2 (2)
C(23) - C(24) - C(25) - C(26)	177.6 (2)	C(24) - C(25) - C(26) - C(27)	-1.3 (2)
C(25) - C(26) - C(27) - C(28)	4.2 (2)	C(26) - C(27) - C(28) - C(29)	-1.4 (2)
C(25) - C(24) - C(29) - C(28)	6.9 (2)	C(23) - C(24) - C(29) - C(28)	-174.9 (2)
C(25) - C(24) - C(29) - C(7)	-172.5 (2)	C(23) - C(24) - C(29) - C(7)	5.7 (2)
C(27) - C(28) - C(29) - C(24)	-4.2 (2)	C(27) - C(28) - C(29) - C(7)	175.2 (2)
C(8) - C(7) - C(29) - C(24)	-9.9 (2)	C(1) - C(7) - C(29) - C(24)	163.7 (2)
C(8) - C(7) - C(29) - C(28)	170.7 (2)	C(1) - C(7) - C(29) - C(28)	-15.7 (2)
C(22) - C(23) - C(30) - C(35)	104.4 (2)	C(24) - C(23) - C(30) - C(35)	-77.2 (2)
C(22) - C(23) - C(30) - C(31)	-77.2 (2)	C(24) - C(23) - C(30) - C(31)	101.2 (2)
C(35) - C(30) - C(31) - C(32)	-0.6 (2)	C(23) - C(30) - C(31) - C(32)	-179.1 (2)
C(30) - C(31) - C(32) - C(33)	-0.4 (3)	C(31) - C(32) - C(33) - C(34)	0.8 (3)
C(32) - C(33) - C(34) - C(35)	-0.4 (2)	C(31) - C(30) - C(35) - C(34)	1.1 (2)
C(23) - C(30) - C(35) - C(34)	179.5 (2)	C(33) - C(34) - C(35) - C(30)	-0.6 (2)
C(3) - C(2) - C(36) - C(55)	102.9 (2)	C(1) - C(2) - C(36) - C(55)	-76.1 (2)
C(3) - C(2) - C(36) - C(37)	-84.8 (2)	C(1) - C(2) - C(36) - C(37)	96.2 (2)
C(55) - C(36) - C(37) - C(38)	-18.0 (2)	C(2) - C(36) - C(37) - C(38)	19.8 (2)
C(55) - C(36) - C(37) - C(42)	8.4 (2)	C(2) - C(36) - C(37) - C(42)	-163.8 (2)
C(42) - C(37) - C(38) - C(39)	-0.2 (2)	C(36) - C(37) - C(38) - C(39)	176.3 (2)
C(37) - C(38) - C(39) - C(40)	0.1 (2)	C(38) - C(39) - C(40) - C(41)	-0.2 (2)
C(39) - C(40) - C(41) - C(42)	0.3 (2)	C(40) - C(41) - C(42) - C(37)	-0.4 (2)
C(40) - C(41) - C(42) - C(43)	175.6 (2)	C(38) - C(37) - C(42) - C(41)	0.3 (2)
C(36) - C(37) - C(42) - C(41)	-176.2 (2)	C(38) - C(37) - C(42) - C(43)	-175.8 (2)
C(36) - C(37) - C(42) - C(43)	7.8 (2)	C(41) - C(42) - C(43) - C(56)	174.0 (2)

Torsionswinkel [°]

C(37) - C(42) - C(43) - C(56)	-10.1 (2)	C(41) - C(42) - C(43) - C(44)	-9.7 (2)
C(37) - C(42) - C(43) - C(44)	166.2 (2)	C(56) - C(43) - C(44) - C(45)	3.4 (2)
C(42) - C(43) - C(44) - C(45)	-173.0 (2)	C(43) - C(44) - C(45) - C(46)	3.8 (2)
C(44) - C(45) - C(46) - C(47)	-4.9 (2)	C(45) - C(46) - C(47) - C(56)	-1.2 (2)
C(45) - C(46) - C(47) - C(48)	165.3 (2)	C(16) - C(15) - C(48) - C(49)	178.4 (2)
C(14) - C(15) - C(48) - C(49)	13.1 (2)	C(16) - C(15) - C(48) - C(47)	24.2 (2)
C(14) - C(15) - C(48) - C(47)	-141.1 (2)	C(46) - C(47) - C(48) - C(15)	-60.6 (2)
C(56) - C(47) - C(48) - C(15)	106.7 (2)	C(46) - C(47) - C(48) - C(49)	143.8 (2)
C(56) - C(47) - C(48) - C(49)	-48.9 (2)	C(15) - C(48) - C(49) - C(50)	72.7 (2)
C(47) - C(48) - C(49) - C(50)	-130.6 (2)	C(15) - C(48) - C(49) - C(54)	-108.7 (2)
C(47) - C(48) - C(49) - C(54)	47.9 (2)	C(54) - C(49) - C(50) - C(51)	0.2 (2)
C(48) - C(49) - C(50) - C(51)	178.7 (2)	C(49) - C(50) - C(51) - C(52)	1.0 (2)
C(50) - C(51) - C(52) - C(53)	-2.0 (2)	C(51) - C(52) - C(53) - C(54)	1.6 (2)
C(50) - C(49) - C(54) - C(53)	-0.6 (2)	C(48) - C(49) - C(54) - C(53)	-179.2 (2)
C(50) - C(49) - C(54) - C(55)	171.4 (2)	C(48) - C(49) - C(54) - C(55)	-7.3 (2)
C(52) - C(53) - C(54) - C(49)	-0.4 (2)	C(52) - C(53) - C(54) - C(55)	-171.8 (2)
C(37) - C(36) - C(55) - C(56)	-21.9 (2)	C(2) - C(36) - C(55) - C(56)	150.6 (2)
C(37) - C(36) - C(55) - C(54)	157.8 (2)	C(2) - C(36) - C(55) - C(54)	-29.7 (2)
C(49) - C(54) - C(55) - C(36)	149.0 (2)	C(53) - C(54) - C(55) - C(36)	-39.4 (2)
C(49) - C(54) - C(55) - C(56)	-31.3 (2)	C(53) - C(54) - C(55) - C(56)	140.3 (2)
C(44) - C(43) - C(56) - C(47)	-9.4 (2)	C(42) - C(43) - C(56) - C(47)	167.2 (2)
C(44) - C(43) - C(56) - C(55)	-179.7 (2)	C(42) - C(43) - C(56) - C(55)	-3.1 (2)
C(46) - C(47) - C(56) - C(43)	8.4 (2)	C(48) - C(47) - C(56) - C(43)	-160.0 (2)
C(46) - C(47) - C(56) - C(55)	178.8 (2)	C(48) - C(47) - C(56) - C(55)	10.4 (2)
C(36) - C(55) - C(56) - C(43)	19.6 (2)	C(54) - C(55) - C(56) - C(43)	-160.1 (2)
C(36) - C(55) - C(56) - C(47)	-150.8 (2)	C(54) - C(55) - C(56) - C(47)	29.4 (2)



Literatur

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162-163.
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354-358.
- [3] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 57-58.
- [4] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, 358, 220-222.
- [5] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787-1799.
- [6] F. L. Deepak, C. P. Vinod, K. Mukhopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 353, 345-352.
- [7] A. Mews, F. Koberling, T. Basché, G. Philipp, G. S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1210-1214.
- [8] a) J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, 391, 59-62.; b) T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *Nature* **1998**, 391, 62-64.
- [9] T. W. Ebbesen, *Phys. Today* **1996**, 26-32.
- [10] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 631-634.
- [11] a) M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R. E. Smalley, *Science* **1997**, 275, 1922-1925; b) C. Dekker, *Phys. Today* **1999**, 22-28.
- [12] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 2204-2206.
- [13] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1579-1581.

- [14] a) A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **2001**, 294, 1317-1320;
b) R. Tamura, *Phys. Rev. B* **2001**, 64, 2014041-2014044.
- [15] Übersichtsartikel: T. W. Ebbesen, *Phys. Today* **1996**, 26-32.
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603-605.
- [17] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, 372, 159-162.
- [18] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4253-4256.
- [19] a) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J. Heben, *Nature* **1997**, 386, 377-379; b) P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *Science* **1999**, 285, 91-93.
- [20] C. Journet, P. Bernier, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 1-9.
- [21] a) H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 3282-3284; b) G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, R. S. Ruoff, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 260-267.
- [22] W. E. Alvarez, F. Pompeo, L. Balzano, D. E. Resasco, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1853-1858.
- [23] A. M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz, M. T. Martínez, *Carbon* **1998**, 36, 681-683.
- [24] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Science* **2002**, 296, 884-886.
- [25] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 229-234.
- [26] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, J. S. Chen, *Nature* **2000**, 408, 50-51.
- [27] L-C- Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, *Nature* **2000**, 408, 50.
- [28] M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton in *Fullerenes and Related Structures* (Hrsg.: A. Hirsch), 1. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **1999**, S. 189.

- [29] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 117-119.
- [30] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science* **1998**, 282, 95-98.
- [31] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 282, 429-434.
- [32] M. Holzinger, A. Hirsch, P. Bernier, G. S. Duesberg, M. Burghard, *Appl. Phys. A* **2000**, 70, 599-602.
- [33] a) S. Niyogi, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 733-734; b) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 760-761.
- [34] A. Star, J. F. Stoddart, *Macromolecules* **2002**, 35, 7516-7520.
- [35] A. Star, D. W. Steuermann, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2618-2621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 2508-2511.
- [36] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500-1503.
- [37] H. Neumann, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [38] S. Kammermeier, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1997**.
- [39] D. E. Applequist, R. L. Litle, E. C. Friedrich, R. E. Wall, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 452-456.
- [40] S. Kammermeier, *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1994**.
- [41] F. D. Greene, R. L. Viavattene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4342-4343.
- [42] C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 752-756.

- [43] a) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 98-101; b) L. A. Carpino, C. A. Giza, B. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 955-957., c) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3133-3135.
- [44] N. P. Buu-Hoï, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 556, 1-9.
- [45] A. Ogawa, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 450-451.
- [46] a) A. L. Henne, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1697-1698; b) R. K. Ramchandani, R. D. Wakharkar, A. Sudalai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4063-4064.
- [47] a) C. R. Johnson, R. A. Kirchhoff, H. G. Corkins, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2458-2459; b) R. Y. Ning, *Chem. Eng. News* **1973**, 17. Dezember, 36.
- [48] N. Haga, K. Kataoka, K. Yamaguchi, K. Shudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9795-9806.
- [49] a) J. E. Baldwin, R. M. Adlington, L. C. Mellor, *Tetrahedron* **1994**, 50, 5049-5066; b) G. Cardillo, L. Gentilucci, I. R. Bastardas, A. Tolomelli, *Tetrahedron* **1998**, 54, 8217-8222.
- [50] A. Defoin, M. Joubert, J.-M. Heuchel, C. Strehler, J. Streith, *Synthesis* **2000**, 12, 1719-1726.
- [51] R. B. Harris, I. B. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 231-232.
- [52] F. D. King, D. R. M. Walton, *Synthesis* **1995**, 788-789.
- [53] J. C. Bottaro, C. D. Bedford, A. Dodge, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 1333-1335.
- [54] E.-U. Ketz, G. Zinner, *Arch. Pharm.* **1978**, 311, 525-529.
- [55] H. Felber, G. Kresze, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1137-1146.
- [56] Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii, M. Ikeda, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1239-1241.
- [57] a) C. R. Johnson, R. A. Kirchhoff, H. G. Corkins, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2458-2459; b) S. G. Pyne, G. Boche, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8449-8464.

- [58] R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1-9.
- [59] a) K. B. Wiberg, M. G. Matturro, P. J. Okarma, M. E. Jason, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2194-2200; b) K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturo, B. Segmuller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2200-2206; c) R. Gleiter, E. Heilbronner, M. Hekman, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 28-34; d) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 29-46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 27-44.
- [60] W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1095-1109.
- [61] a) D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4710-4718; b) J. M. Smith, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3816-3817.
- [62] a) R. G. Salomon, S. Ghosh, S. Raychaudhuri, *Adv. Chem. Series* **1993**, *238*, 315-334; b) R. G. Salomon, K. Folting, W. E. Streib, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1145-1152.
- [63] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897; b) A. Fürstner, K. Langemann, *Synthesis* **1997**, 792-803; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 3012-3043; d) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [64] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, J. H. Richard, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5846-5850; b) R. Schaefer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 966-982; c) P. C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1838-1846.
- [65] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691-1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 1636-1637; b) B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 937-940.
- [66] A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, R. Gleiter, U. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4996-5002.
- [67] R. Benken, W. Andres, H. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1212-1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 1182-1185.

- [68] A. Ayalon, A. Sygula, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, 265, 1065.
- [69] H. A. Szymanski, J. J. Antkowiak, L. A. Baumann Jr., *Anal. Chem.* **1968**, 40, 243.
- [70] A. K. Bose, M. Sugiura, P. R. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 14, 1251-1254.
- [71] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1995**, S. 153.
- [72] K. K. Unger, E. Weber (Hrsg.), *Handbuch der HPLC - Teil 1*, 2. überarb. Aufl., Git Verlag, Darmstadt, **1995**.
- [73] K. K. Unger (Hrsg.), *Handbuch der HPLC - Teil 2*, 1. Aufl., Git Verlag, Darmstadt, **1994**.
- [74] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [75] U. Müller, M. Adam, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 437-444.
- [76] a) M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 482-485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 448-451; b) U. Müller, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5840-5850.
- [77] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483; b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722-9723; c) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804-3805; d) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4315-4317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 4153-4155.
- [78] a) S. H. Bertz, C. P. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8286-8288; b) B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8161-8162.
- [79] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504-519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, 25, 508-524; b) T. N. Mitchell, *Synthesis* **1992**, 803-815.

- [80] a) T. Cohen, I. Cristea, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 748-753; b) F. E. Ziegler, I. Chliwner, K. W. Fowler, S. J. Kanfer, S. J. Kuo, N. D. Sinha, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 790-798.
- [81] R. A. Volkmann, J. T. Davis, C. N. Meltz, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1767-1769.
- [82] A9 J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis* **1981**, 841-870; b) E. C. Ashby, R. S. Smith, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2125-2130.
- [83] Z.-H. Zhou, T. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 119-127.
- [84] F. Bell, D. H. Waring, *J. Chem. Soc.* **1949**, 267-269.
- [85] B. Barnett, M. A. Matthews, *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 380-394.
- [86] a) U. Müller, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5840-5850; b) M. Baumgarten, T. Yüksel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1699-1706.
- [87] M. Baumgarten, L. Gherghel, J. Friedrich, M. Jurczok, W. Rettig, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1130-1140.
- [88] a) W. Adam, L. Hadjirapoglou, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 164, 45-62; b) W. Adam, J. Bialas, L. Hadjirapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2377; c) R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2847-2853.
- [89] a) R. G. Salomon, K. Folting, W. E. Streib, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1145-1152; b) R. G. Salomon, S. Ghosh, S. Raychaudhuri, *Adv. Chem. Series* **1993**, 238, 315-334.
- [90] D. J. Pasto, R. T. Taylor, *Org. React.* **1991**, 40, 91-155.
- [91] A. Furst, R. C. Berlo, S. Hooton, *Chem. Rev.* **1965**, 65, 51-68.
- [92] a) W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1891-1900; b) A. B. McEwen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3951-3960; c) W. Luef, R. Keese, *Top. Stereochemistry* **1991**, 20, 231-318.
- [93] H. G. O. Becker et al., *Organikum*, 19. bearb. und erw. Aufl., J. A. Barth Verlag, Berlin, **1993**, S. 329ff.

- [94] S. A. Khan, M. A. Munawar, M. Siddiq, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1799-1800.
- [95] a) R. H. Mitchell, Y.-H. Lai, R. V. Williams, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 4733-4735;
b) F. L. Lambert, W. D. Ellis, R. J. Parry, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 304-306.
- [96] J. Dakka, Y. Sasson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1987**, 19, 1421-1422.
- [97] a) J. Berthelot, C. Guette, M. Essayegh, P. L. Desbene, J. J. Basselier, *Synth. Commun.* **1986**, 16, 1641-1645; b) M. K. Chaudhuri, A. T. Khan, B. K. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8163-8166.
- [98] J. Berthelot, Y. Benammar, C. Lange, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4135-4136.
- [99] B. C. Ranu, D. C. Sarkar, R. Chakraborty, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 1095-1099.
- [100] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1994**, S. 128ff.
- [101] J. F. Norris, B. M. Strugis, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 1413-1417.
- [102] Y. Ogata, K. Tomizawa, K. Furuta, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5276-5279.
- [103] R. Herges, M. Deichmann, T. Wakita, Y. Okamoto, eingereicht.
- [104] a) A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 88-91; b) S. Hentschel, *Disseration*, Technische Universität Braunschweig, **1986**, S. 84.
- [105] H. Hopf, *persönliche Mitteilung*.
- [106] a) G. A. Olah, S. J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1067-1070; b) A. M. Dimiev, Y. M. Kargin, *Russ. J. Gen. Chem.* **1996**, 66, 1831-1836.
- [107] a) S. Hagen, H. Hopf, *Top. Curr. Chem.* **1998**, 196, 45-89; b) H. Hopf, *Hydrocarbon Chemistry*, VCH-Wiley, Weinheim, **2000**.
- [108] C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3373-3377.
- [109] L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3769-3775.
- [110] A. H. A. Tinnemans, W. H. Laarhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4611-4616.

- [111] T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1980**, S.615ff.
- [112] A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu in *Friedel-Crafts and Related Reactions* (Hrsg.: G. A. Olah), Wiley-Interscience, New York, **1964**, S. 979.
- [113] J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 142-143.
- [114] G. A. Clowes, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2519-2526.
- [115] P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 357-379.
- [116] D. B. Bruce, A. J. S. Sorrie, R. H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2403-2406.
- [117] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1751-1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1583-1586.
- [118] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3176-3181.
- [119] M. Müller, J. Petersen, R. Strohmaier, C. Günther, N. Karl, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 947-949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 886-888.
- [120] a) M. J. Plater, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 6147-6150; b) S. Hagen, U. Nuechter, M. Nuechter, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7013-7014; c) S. Hagen, H. Christoph, G. Zimmermann, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6961-6970.
- [121] S. Hagen, M. S. Bratcher, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8743-8744.
- [122] S. Hagen, M. S. Bratcher, M. S. Erickson, G. Zimmermann, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 407-409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 406-408.
- [123] M. A. Brooks, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5444-5449.
- [124] L. T. Scott, M. M. Boorum, B. J. McMahon, S. Hagen, J. Mack, J. Blank, H. Wegner, A. de Meijere, *Science* **2002**, 295, 1500-1503.
- [125] M. Deichmann, *Diplomarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **1997**.
- [126] R. Pschorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1896**, 29, 496-501.
- [127] F. W. Wassmundt, W. F. Kiesman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 196-201.

- [128] J. R. Beadle, S. H. Korzeniowski, D. E. Rosenberg, B. J. Garcia-Slanga, G. W. Gokel, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1594-1603.
- [129] A. M. Benito, Y. Maniette, E. Munoz, M. T. Martínez, *Carbon* **1998**, 36, 681-683.
- [130] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- [131] mz-Analysentechnik, Wöhlerstrasse 2-6, 55120 Mainz.
- [132] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [133] a) E. B. Barnett, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1924**, 125, 1084; b) P. D. Bartlett, S. G. Cohen, J. D. Cotman, N. Kornblum, J. R. Landry, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1003-1009; c) W. E. Bachmann, M. C. Koetzel, *J. Org. Chem.* **1938-1939**, 2, 55.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Markus Deichmann
Geburtsdatum: 04.04.1972 in Kassel
Familienstand: ledig

Schulbildung

Aug. 1978 - Jun. 1982 Grundschule Immenhausen
Aug. 1982 - Jun. 1988 Gesamtschule Freiherr-Vom-Stein Immenhausen
Aug. 1988 - Jun. 1991 Albert-Schweitzer-Schule Hofgeismar
Gymnasiale Oberstufe mit Abschluss Abitur

Wehrdienst

Jul. 1991 - Jun. 1992 Wehrdienst Stabskompanie PzBrig 6 Hofgeismar

Hochschulstudium

Okt. 1992 - Sep. 1997 Chemie-Diplom Studium an der TU Braunschweig
31. Okt. 1994 Diplomvorprüfung
22. Sept. 1997 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung, Diplomarbeit:
"Dehydrierende Cyclisierungsreaktionen zur Darstellung
röhrenförmiger Moleküle", Betreuer: Prof. Dr. R. Herges
Okt. 1997 - Mrz. 2001 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische
Chemie der Technischen Universität Braunschweig
seit Apr. 2001 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische
Chemie der Universität Kiel
seit Okt. 1998 Weiterbildungsstudium "Personalentwicklung im Betrieb"
an der Technischen Universität Braunschweig
29.01.2003 eingereichte Abschlussarbeit "Wissensmanagement an
Hochschulen", Betreuer: Prof. Dr. H. Rademacher

